

## MOLDING OF SYNTHETIC RESIN

Publication number: JP9234740

Publication date: 1997-09-09

Inventor: KATAOKA HIROSHI; UMEI ISAO; KATO IWAO

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- International: B29C33/38; B29C33/42; B29C45/73; B29C45/78;  
B29C49/48; B29C51/30; B29K77/00; B29C33/38;  
B29C33/42; B29C45/73; B29C45/78; B29C49/48;  
B29C51/30; (IPC1-7): B29C33/38; B29C33/42;  
B29C45/73; B29C45/78; B29C49/48; B29C51/30;  
B29K77/00

- European:

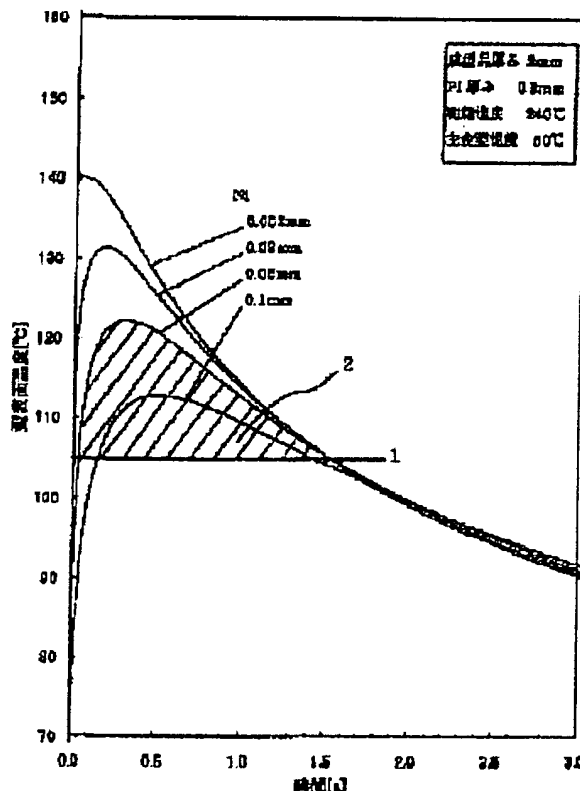
Application number: JP19960185310 19960627

Priority number(s): JP19960185310 19960627; JP19950208478 19950725;  
JP19950230135 19950907; JP19950285149 19951101;  
JP19950336648 19951225

Report a data error here

### Abstract of JP9234740

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To simultaneously satisfy the enhancement of the mold surface reproducibility of a molded product, the shortening of a molding cycle time and the enhancement of the durability of a mold. **SOLUTION:** A mold obtained by providing a heat insulating layer with a thickness of above 0.1mm - below 0.5mm on the mold wall surface of a metal main cavity and further providing a metal layer on the surface thereof is used. A synthetic resin is molded under a molding condition such that the integrated value (&utri H) of a (mold surface temp.-softening temp. of synthetic resin) value is 2sec. deg.C or more during a period when mold surface temp. is equal to or higher than softening temp. after the synthetic resin comes into contact with a mold surface constituting the mold cavity and/or a molding condition such that the integrated value (&utri h) of a mold surface temp.-(softening temp. of synthetic resin -10 deg.C) is 10sec. deg.C or more during a period when the mold surface temp. is equal to or higher than (softening temp. of synthetic resin -10 deg.C) and a molding condition such that the mold surface temp. lowers to the softening temp. of the synthetic resin or lower after 5sec from a point of time when the synthetic resin comes into contact with the mold surface.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-234740

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 33/38			B 2 9 C 33/38	
33/42			33/42	
45/73			45/73	
45/78			45/78	
49/48			49/48	

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-185310	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月27日	(72) 発明者	片岡 紘 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-208478	(72) 発明者	梅井 勇雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)7月25日	(72) 発明者	加藤 巖生 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-230135		
(32) 優先日	平7(1995)9月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-285149		
(32) 優先日	平7(1995)11月1日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

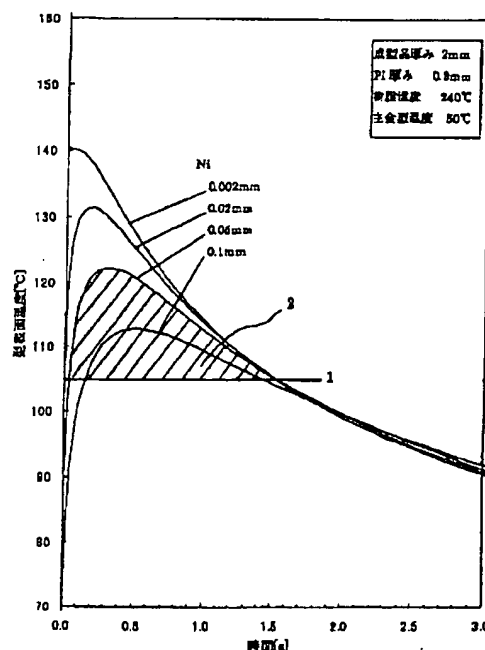
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成樹脂の成形法

(57) 【要約】

【課題】 成形品の型表面再現性の向上、成形サイクルタイムの短縮、金型の耐久性の向上3つを同時に満たす成形方法とする。

【解決手段】 金属の主キャビティの型壁面に0.1mmを超え0.5mm未満の厚みの断熱層を設け、その表面に更に金属層を設けた金型を用い、合成樹脂が型キャビティを構成する型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の(型表面温度-合成樹脂の軟化温度)値の積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃以上の成形条件、及び/又は、型表面温度が(合成樹脂の軟化温度-10℃)以上にある間の(型表面温度-(合成樹脂の軟化温度-10℃))値の積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上の成形条件と、合成樹脂が型表面に接触して5秒以後に、型表面が合成樹脂の軟化温度以下に低下する成形条件で成形する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂の成形法に於いて、

金属からなる主金型の型壁面に、該型壁面に密着した耐熱性重合体からなる厚み0.1mmを超え0.5mm未満の断熱層が存在し、

上記断熱層の上に密着した金属層が存在する金属層付断熱層被覆金型を用い、

成形される合成樹脂が型キャビティを構成する型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂の軟化温度）値の積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上となる成形条件、及び／又は、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以上にある間の（型表面温度－（合成樹脂の軟化温度－10℃））値の積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上となる成形条件と、成形される合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以下に低下する成形条件とを満たして成形する合成樹脂の成形法。

【請求項2】 断熱層上の金属層厚みが、断熱層厚みの1/3以下且つ0.001～0.1mmの厚みであり、主金型温度を、15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定して射出成形する請求項1の合成樹脂の成形法。

【請求項3】 断熱層上の金属層が凸部と凹部とからなるしぼ状表面を有する金属層であり、凸部の金属層厚みが上記断熱層厚みの1/3以下且つ0.01～0.07mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.001～0.09mmで且つ凸部の金属層厚みより小さく、主金型温度を15℃以上100℃以下で且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定して射出成形する請求項1の合成樹脂の成形法。

【請求項4】 断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満であり、金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.001～0.07mmであり、積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上50秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上100秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する請求項1又は2の合成樹脂の成形法。

【請求項5】 断熱層の厚みが0.12mmを超え0.3mm未満であり、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.002～0.06mmであり、積分値（ $\Delta H$ ）が5秒・℃以上40秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が12秒・℃以上70秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する請求項1又は2の合成樹脂の成形法。

【請求項6】 断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01～0.07mmであり、しぼ形状凹

部の深さが0.005～0.06mmであって、積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上50秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上100秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する請求項1又は3の合成樹脂の成形法。

【請求項7】 断熱層の厚みが0.12mmを超え0.3mm未満であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/5以下且つ0.01～0.06mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.005～0.04mmであって、積分値（ $\Delta H$ ）が5秒・℃以上40秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が12秒・℃以上70秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する請求項1又は3の合成樹脂の射出成形法。

【請求項8】 合成樹脂の型内平均流動速度が20～300mm/秒で射出成形する請求項1～7いずれかの合成樹脂の射出成形法。

【請求項9】 金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.002～0.1mmであり、主金型温度を15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、更に積分値（ $\Delta H$ ）が10秒・℃以上200秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が20秒・℃以上400秒・℃以下の成形条件でブロー成形する請求項1の合成樹脂の成形法。

【請求項10】 断熱層の厚みが0.3mm以上0.5mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.004～0.06mmであり、積分値（ $\Delta H$ ）が20秒・℃以上100秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が30秒・℃以上300秒・℃以下の成形条件でブロー成形する請求項1又は9の合成樹脂の成形法。

【請求項11】 金属層が凸部と凹部とからなるしぼ状表面を有する金属層であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01～0.1mmで、しぼ形状凹部の深さが0.005～0.09mmであって、主金型温度を15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、積分値（ $\Delta H$ ）が10秒・℃以上200秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が20秒・℃以上400秒・℃以下の成形条件でブロー成形する請求項1の合成樹脂の成形法。

【請求項12】 断熱層の厚みが0.3以上0.5mm未満で、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.01～0.08mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.005～0.07mmであって、積分値（ $\Delta H$ ）が20秒・℃以上100秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が30秒・℃以上300秒・

℃以下の成形条件でブロー成形する請求項1又は11の合成樹脂の成形法。

【請求項13】 パリソンが型表面に接触してから、ブロー圧力が成形品内面に十分にかかるまでの時間が1～5秒である成形条件でブロー成形する請求項9～12いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項14】 断熱層と金属層は微細凹凸界面で密着している請求項1～13いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項15】 断熱層を形成する耐熱性重合体が直鎖型高分子量ポリイミドからなる請求項1～14いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項16】 断熱層の最表面層を微粉末状エッチング助剤が1～30重量%配合された耐熱性重合体で形成した後に、該断熱層の最表面層を化学エッチング処理を行い微細凹凸状にし、その表面に化学メッキを行い、更に必要に応じて化学メッキ及び/又は電解メッキの1つ以上を行うことにより金属層を形成し、該金属層の密着力が0.3kg/10mm以上の金属層を被覆してなる金型を用いる請求項1～15いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項17】 金属層表面あるいは金属層表面の一部が、鏡面状である請求項1～16いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項18】 金属層表面あるいは金属層表面の一部が、レンズ様の凹凸状である請求項1、2、4、5、8、14、15又は16の合成樹脂の成形法

【請求項19】 金属層表面あるいは金属層表面の一部が、微細凹凸解消し状である請求項1～16いずれかの合成樹脂の成形法。

【請求項20】 金属層表面の凸部と凹部のうち一方が鏡面状であり、他方が艶消し状である請求項1、3、6、7、8、11、12、13、14、15又は16の合成樹脂の成形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、射出成形、ブロー成形等に適した合成樹脂の成形法に関する。更に詳しくは、製造コストの低下、成形品のリサイクル利用、溶剤蒸発等による環境破壊の低減等のために要望されている塗装の省略を可能にする成形法に関するもので、特に電気機器、電子機器、事務機器等の合成樹脂製ハウジング等の成形に適した成形法に関する。

【0002】

【従来の技術】射出成形において、型表面再現性を良くし、成形品の外観を良くすることは、通常、樹脂温度や金型温度を高くしたり、射出圧力を高くする等の成形条件を選ぶことによりある程度達成できる。ブロー成形においても同様に、成形品外観を良くすることは、通常、樹脂温度や金型温度を高くしたり、ブローガス圧力を高くする等の成形条件を選ぶことによりある程度達成でき

る。

【0003】これらの成形条件の中で最も大きな影響があるのは金型温度であり、成形品の型表面再現性を良くし、外観を向上させるためには、金型温度を高くすることが好ましい。しかし、金型温度を高くすると、可塑化された樹脂の冷却固化に必要な冷却時間が長くなり、成形能率が下がることになる。そこで、金型温度を高くすることなく成形品の型表面再現性を良くすることができ、又金型温度を高くしても必要な冷却時間が長くない方法が要求されている。

【0004】金型に加熱用、冷却用の孔をそれぞれ形成しておき、交互に熱媒、冷媒を流して金型の加熱、冷却を繰り返す方法が、「Plastic Technology, June, p. 151 (1988)」等々に示されているが、この方法は熱の消費量も多く、冷却時間が長くなる。

【0005】金型の型壁面を熱伝導率の小さい物質、すなわち薄肉の断熱層で被覆した断熱層被覆金型についてはWO・93/06980等で開示されている。また、金型の型壁面を薄肉の断熱層で被覆しただけでなく、更にその表面を薄肉の金属層で被覆した金属層付断熱層被覆金型については、USP3734449、USP5302467及びUSP5388803の各明細書に示されている。しかし、これ等の公知文献には、型表面再現性と成形サイクルタイムを共に十分に満たす成形法は開示されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、成形時の型表面再現性と成形サイクルタイムとは相反する方向に働く。すなわち、金型温度を高くすれば型表面再現性は良くなるが、成形サイクルタイムは長くなる。断熱層被覆金型を用いた場合、あるいは断熱層表面に更に金属層を被覆した金属層付断熱層被覆金型では、断熱層を厚くすれば型表面再現性は良くなるが、成形サイクルタイムは長くなり、また最表面の金属層を厚くすれば型表面再現性が悪くなる。このように、型表面再現性と成形サイクルタイムは二者択一の関係にある。

【0007】また、断熱層被覆金型を用い、断熱層として重合体を用いた場合、一般に断熱層は使用中に傷がつきやすく、合成樹脂に無機充填材が多量に配合されると型表面は更に傷つきやすくなる。また、成形される合成樹脂の種類によっては、成形時に金型からの離型が困難になる場合がある。

【0008】一方、金属層付断熱層被覆金型は、上記断熱層被覆金型の問題点を改良することができるものではあるが、これにも種々の問題があり、我々は次の問題があることを発見した。すなわち、①金属層の厚みと断熱層の厚みの関係が不適当であると、成形時の型表面再現性が不良になる、②断熱層厚みを厚くすると成形サイクルタイムが長くなり、成形効率が低下する、③金属層が

厚くなると型表面再現性が悪くなる、④必要な断熱層厚みと金属層厚みは成形する合成樹脂の軟化温度、金型温度や樹脂温度等の成形条件等と密接な関係を有する、⑤金属層と断熱層は強固に密着していることが必要であり、更に断熱層と金属層の密着面は合成樹脂の成形により繰り返される冷熱サイクルに耐える必要がある、⑥表面金属層の耐久性が必要であり、特に成形される合成樹脂に無機充填材が配合されると特別な耐久性を必要とする、等の課題を解決する必要がある。

【0009】本発明は、上記諸問題を解決することにより、型表面再現性、成形サイクルタイム、金型耐久性の三者を同時に満足させることを目的とするもので、限定した範囲の断熱層の表面に金属層を被覆した金属層付断熱層被覆金型を用いて、限定した成形条件で成形することによりこの目的を達成したものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記諸問題を解決するため、金属層付断熱層被覆金型について検討を行い、主金型の型壁面に被覆する断熱物質及びその厚み、その被覆状態、主金型の材質との組み合わせ、型表面を形成する金属層の密着力及びその厚み、成形する合成樹脂の軟化温度、合成樹脂の成形条件等との関係について検討を行い、成形品の型表面再現性、成形サイクルタイム、金型の耐久性の三者を同時に満たす本発明に至った。

【0011】すなわち本発明は、以下のとおりである。

【0012】1、合成樹脂の成形法に於いて、金属からなる主金型の型壁面に、該型壁面に密着した耐熱性重合体からなる厚み0.1mmを超え0.5mm未満の断熱層が存在し、上記断熱層の上に密着した金属層が存在する金属層付断熱層被覆金型を用い、成形される合成樹脂が型キャビティを構成する型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂の軟化温度）値の積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上となる成形条件、及び／又は、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以上にある間の（型表面温度－（合成樹脂の軟化温度－10℃））値の積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上となる成形条件と、成形される合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以下に低下する成形条件とを満たして成形する合成樹脂の成形法。

【0013】2、断熱層上の金属層厚みが、断熱層厚みの1/3以下且つ0.001～0.1mmの厚みであり、主金型温度を、15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定して射出成形する上記1の合成樹脂の成形法。

【0014】3、断熱層上の金属層が凸部と凹部とからなるしぼ状表面を有する金属層であり、凸部の金属層厚みが上記断熱層厚みの1/3以下且つ0.01～0.07mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.001～

0.09mmで且つ凸部の金属層厚みより小さく、主金型温度を15℃以上100℃以下で且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定して射出成形する上記1の合成樹脂の成形法。

【0015】4、断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満であり、金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.001～0.07mmであり、積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上50秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上100秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する上記1又は2の合成樹脂の成形法。

【0016】5、断熱層の厚みが0.12mmを超え0.3mm未満であり、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.002～0.06mmであり、積分値（ $\Delta H$ ）が5秒・℃以上40秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が12秒・℃以上70秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する上記1又は2の合成樹脂の成形法。

【0017】6、断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01～0.07mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.005～0.06mmであって、積分値（ $\Delta H$ ）が2秒・℃以上50秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が10秒・℃以上100秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する上記1又は3の合成樹脂の成形法。

【0018】7、断熱層の厚みが0.12mmを超え0.3mm未満であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/5以下且つ0.01～0.06mmであり、しぼ形状凹部の深さが0.005～0.04mmであって、積分値（ $\Delta H$ ）が5秒・℃以上40秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が12秒・℃以上70秒・℃以下で、且つ合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度－10℃）以下に低下する成形条件で射出成形する上記1又は3の合成樹脂の射出成形法。

【0019】8、合成樹脂の型内平均流動速度が20～300mm/秒で射出成形する上記1～7いずれかの合成樹脂の射出成形法。

【0020】9、金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.002～0.1mmであり、主金型温度を15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、更に積分値（ $\Delta H$ ）が10秒・℃以上200秒・℃以下、及び／又は、積分値（ $\Delta h$ ）が20秒・℃以上400秒・℃以下の成

形条件でブロー成形する上記1の合成樹脂の成形法。

【0021】10、断熱層の厚みが0.3mm以上0.5mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.004~0.06mmであり、積分値( $\Delta H$ )が20秒・℃以上100秒・℃以下、及び/又は、積分値( $\Delta h$ )が30秒・℃以上300秒・℃以下の成形条件でブロー成形する上記1又は9の合成樹脂の成形法。

【0022】11、金属層が凸部と凹部とからなるしほ状表面を有する金属層であり、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01~0.1mmで、しほ形状凹部の深さが0.005~0.09mmであって、主金型温度を15℃以上100℃以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、積分値( $\Delta H$ )が10秒・℃以上200秒・℃以下、及び/又は、積分値( $\Delta h$ )が20秒・℃以上400秒・℃以下の成形条件でブロー成形する上記1の合成樹脂の成形法。

【0023】12、断熱層の厚みが0.3以上0.5mm未満で、凸部の金属層厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.01~0.08mmであり、しほ形状凹部の深さが0.005~0.07mmであって、積分値( $\Delta H$ )が20秒・℃以上100秒・℃以下、及び/又は、積分値( $\Delta h$ )が30秒・℃以上300秒・℃以下の成形条件でブロー成形する上記1又は11の合成樹脂の成形法。

【0024】13、パリソンが型表面に接触してから、ブロー圧力が成形品内面に十分にかかるまでの時間が1~5秒である成形条件でブロー成形する上記9~12いずれかの合成樹脂の成形法。

【0025】14、断熱層と金属層は微細凹凸界面で密着している上記1~13いずれかの合成樹脂の成形法。

【0026】15、断熱層を形成する耐熱性重合体が直鎖型高分子量ポリイミドからなる上記1~14いずれかの合成樹脂の成形法。

【0027】16、断熱層の最表面層を微粉末状エッチング助剤が1~30重量%配合された耐熱性重合体で形成した後に、該断熱層の最表面層を化学エッチング処理を行い微細凹凸状にし、その表面に化学メッキを行い、更に必要に応じて化学メッキ及び/又は電解メッキの1つ以上を行うことにより金属層を形成し、該金属層の密着力が0.3kg/10mm以上の金属層を被覆してなる金型を用いる上記1~15いずれかの合成樹脂の成形法。

【0028】17、金属層表面あるいは金属層表面の一部が、鏡面状である上記1~16いずれかの合成樹脂の成形法。

【0029】18、金属層表面あるいは金属層表面の一部が、レンズ様の凹凸状である上記1、2、4、5、

8、14、15又は16の合成樹脂の成形法。

【0030】19、金属層表面あるいは金属層表面の一部が、微細凹凸艶消し状である上記1~16いずれかの合成樹脂の成形法。

【0031】20、金属層表面の凸部と凹部のうち一方が鏡面状であり、他方が艶消し状である上記1、3、6、7、8、11、12、13、14、15又は16の合成樹脂の成形法。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の成形法で使用される合成樹脂は、一般の射出成形やブロー成形に使用される熱可塑性樹脂であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-スチレン共重合体等のメタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂等である。

【0033】本発明の成形法が特に効果的に使用できるのは、例えばポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ゴム強化ポリメチルメタクリレート等のメタクリル樹脂、ポリカーボネートから選択された非結晶性樹脂であり、更にこれに各種充填材が配合された樹脂である。

【0034】例えばガラス繊維、カーボン繊維、ウイスキー等の繊維、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等の粉末等の無機充填材が5~65重量%配合された各種合成樹脂は、特に本発明の成形法を適用する利益が大きい。ガラス繊維、ウイスキー等の無機充填材が5~65重量%含有される合成樹脂を、金属層のない断熱層被覆金型で射出成形すると、型表面を構成する断熱層は無機充填材で傷がつきやすくなる。特に無機充填材が20重量%を超えて配合されると断熱層に傷がつきやすく、充填材が30重量%以上の多量に配合されると、断熱層は著しく傷つきやすくなる。本発明では型表面が金属層で構成される金属層付断熱層被覆金型を用いることから、この断熱層の傷つきを防止できる。金属層は、無機充填材と同等程度、あるいはそれ以上の硬さであることが好ましい。また、ポリアミド樹脂、アクリロニトリル含有量の多い樹脂等は、一般に極性基を有する断熱層との離型性が悪いが、本発明の成形法に於ては、該断熱層の表面に金属層が存在していることにより、離型性を改良できる。

【0035】本発明の成形法が最も効果的に使用できるのは、ゴムが1~10重量%配合され、ガラス転移温度が80~120℃のゴム強化ポリスチレンである。

【0036】本発明の成形法で成形するに適した成形品

は、例えば弱電機器、電子機器、事務機器等のハウジング、各種自動車部品、各種日用品、各種工業部品等の一般に使用される合成樹脂射出成形品である。特に好ましくは、多点ゲートで射出成形され、その結果ウエルドラインが多数発生する電子機器、電気機器、事務機器のハウジング等である。また、良好な艶消し状成形品、良好なパターンしほ成形品、透明な合成樹脂を用いて成形した良好なレンチキュラーレンズやフレネルレンズ等のレンズ、良好な高透過、高拡散板等の射出成形品も得られる。本発明の成形法で成形されるこれらの成形品は、型表面再現性が良く、ウエルドラインの目立ちが少なくなり、型表面のシャープエッジの再現性や、微細な型表面の凹凸の再現性も良くなり、良好な上記の各種成形品が得られる。本発明の成形法は、一般の射出成形法と組み合わせても良好な結果が得られるが、特にガスアシスト射出成形、液体アシスト射出成形、オリゴマーアシスト射出成形、射出圧縮成形等の、成形時に合成樹脂を型表面に押し付ける圧力が低い、及び／又は合成樹脂の型内流動速度が遅い低圧射出成形と組み合わせ使用した場合に大きい効果が得られる。

【0037】本発明の成形法により成形するに適した他の成形品としては、良好な外観が要求される各種ブロー成形品を挙げることができる。

【0038】本発明に述べる金属からなる主金型とは、鉄又は鉄を主成分とする鋼材、アルミニウム又はアルミニウムを主成分とする合金、ZAS等の亜鉛合金、ベリリウム-銅合金等の一般に合成樹脂の成形に使用されている金属金型を包含する。特にS55C、S45C等の鋼材から成る金型が良好に使用できる。これらの金属からなる主金型の断熱層と接する型壁面は硬質クロムやニッケル等でメッキされていることが好ましい。

【0039】本発明で断熱層として良好に用いられる耐熱性重合体は、成形される合成樹脂より高い軟化温度を有する重合体であり、好ましくはガラス転移温度が140℃以上、更に好ましくは160℃以上、最も好ましくは190℃以上、及び／又は融点が200℃以上が好ましく、更に好ましくは250℃以上の耐熱性重合体である。特に好ましくは、成形される合成樹脂の成形温度より高い軟化温度を有する重合体である。耐熱性重合体の熱伝導率は一般に0.0001~0.003 cal/cm・sec・℃であり、金属より大幅に小さい。また、該耐熱性重合体としては、破断伸度が4%以上、好ましくは5%以上、更に好ましくは10%以上の靱性のある重合体が好ましい。破断伸度の測定法はASTM・D638に準じて行い、測定時の引っ張り速度は5mm/分である。

【0040】本発明で断熱層として良好に使用できる耐熱性重合体は、主鎖に芳香環を有する耐熱性重合体であり、例えば、有機溶剤に溶解する各種非結晶性耐熱性重合体や、各種ポリイミド等が良好に使用できる。非結晶

性耐熱性重合体としては、例えばポリスルホン、ポリエーテルスルホン等が挙げられる。これらの非結晶性耐熱性重合体は、カーボン繊維や各種無機充填材等の充填材を配合して熱膨張係数を低下させることで、本発明の断熱層として好ましく使用することができる。ポリイミドは各種あるが、直鎖型高分子量ポリイミド、一部架橋型のポリイミドが良好に使用できる。直鎖型高分子量ポリイミドは破断伸度が大きく強靱であり、耐久性に優れており特に良好に使用できる。この直鎖型高分子量ポリイミドにはポリアミドイミド、ポリエーテルイミドも含まれる。

【0041】更に、本発明では、熱膨張係数の小さいエポキシ樹脂硬化物、すなわち熱膨張係数が小さくなる硬化剤と未硬化エポキシ樹脂を組み合わせ硬化させたエポキシ樹脂硬化物、あるいは各種充填材が適量配合されたエポキシ樹脂硬化物等も使用できる（以後、エポキシ樹脂硬化物をエポキシ樹脂と略称する。）。エポキシ樹脂は一般に熱膨張係数が大きく、金属金型との熱膨張係数の差は大きい。しかし、熱膨張係数が小さいガラス、シリカ、タルク、クレイ、珪酸ジルコニウム、珪酸リチウム、炭酸カルシウム、アルミナ、マイカ等の粉体や粒子、ガラス繊維、ウイスキー、炭素繊維等を適量配合し、金属金型との熱膨張係数の差を小さくしたエポキシ樹脂は本発明の断熱層として良好に使用できる。

【0042】また、エポキシ樹脂あるいは上記充填材を配合したエポキシ樹脂であって、ナイロン等の強靱な熱可塑性樹脂や、ゴム等の強靱性を与える各種配合物が加えられて強靱性が与えられたエポキシ樹脂は、更に良好に使用できる。特に、ポリエーテルスルホンやポリエーテルイミドを配合して硬化させたポリマーアロイは強靱性に優れ、良好に使用できる。

【0043】本発明における断熱層を形成する耐熱性重合体には、この断熱層上にメッキ等で形成する金属層の密着力を向上させるために、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム等の微粉末を配合することが好ましい。この微粉末は、断熱層全体に配合しても、断熱層の表層部にのみ配合しても良い。これらの微粉末の配合量が多過ぎると断熱層の熱伝導率が高くなって本発明の目的が達成しにくくなり、少な過ぎると配合による効果が得にくくなるので、一般的な微粉末の配合量は1~30重量%である。

【0044】射出成形やブロー成形等では、成形される加熱樹脂に接触する型表面は各成形毎に厳しい冷熱サイクルにさらされる。一般に重合体で構成される断熱層は、金属で構成される主金型より熱膨張係数が大きいいため、その界面で応力が成形毎に発生し、剥離を生じやすい。また、後述する金属層と断熱層間も同様で、従来メッキ等で断熱層表面に形成される金属層は、一般に重合体からなる断熱層より熱膨張係数が小さく、やはり断熱層との界面で剥離が発生しやすい。断熱層と接する主金

型及び金属層の熱膨張係数と断熱層の熱膨張係数との差を小さくすることにより、剥離を引き起こす応力を低減すれば、この剥離を防止することができる。本発明において、断熱層と主金型間及び断熱層と金属層間の熱膨張係数の差は $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 未満であることが好ましく、更に好ましくは $3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 未満である。

【0045】一般に金属は重合体より熱膨張係数が小さい。従って、熱膨張係数が小さい耐熱性重合体を選択することが好ましい。ここに述べる熱膨張係数は線膨張係数である。断熱層の熱膨張係数は断熱層の面方向の線膨張係数であり、JIS・K7197-1991に示される方法で測定し、 $50^{\circ}\text{C}$ と $250^{\circ}\text{C}$ の温度間の平均値、あるいは断熱層のガラス転移温度が $250^{\circ}\text{C}$ 以下の場合には、 $50^{\circ}\text{C}$ と該ガラス転移温度間の平均値で示す。すなわち、平滑な平板状金属の上に断熱層を形成し、次いで該断熱層を剥離し、その断熱層の $50^{\circ}\text{C}$ と $250^{\circ}\text{C}$ の間、あるいは $50^{\circ}\text{C}$ とガラス転移温度の間の平均熱膨張係数として求める。

【0046】断熱層と主金型の間及び断熱層と金属層の間の剥離の原因は熱膨張係数の差だけではないが、熱膨張係数の差が極めて大きな要因である。断熱層と主金型間及び断熱層と金属層間の密着力が大きく、しかも断熱層が、引っ張り弾性率が小さく且つ破断伸度が大きい、いわゆるゴム状の軟質材質のものであれば、熱膨張係数の差が若干大きくても剥離は生じない。しかし、断熱層に適した材質、すなわち、耐熱性が高く、硬度が大きく、研磨により鏡面になりやすいこと等を満たす断熱材は、一般に弾性率が高い主鎖に芳香環を有する耐熱性硬質合成樹脂であり、この耐熱性硬質合成樹脂層を主金型と金属層に密着させ、剥離を起こさせない様にするには、熱膨張係数の差が小さいことが好ましい。

【0047】本発明に良好に使用できる主金型の金属、最表面に被覆される金属層の金属、断熱層の耐熱性重合体、及び一般の合成樹脂の熱膨張係数を表1に示す。

【0048】

【表1】

	物 質	熱 膨 張 係 数
主 金 型 及 び 金 属 層	鋼鉄	$1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$
	アルミニウム	2.2 "
	アルミニウム合金	2.4 "
	銅	1.7 "
	黄銅	1.9 "
	亜鉛	3.3 "
	亜鉛合金 (ZAS)	2.8 "
	錫	2.0 "
	クロム	0.8 "
	ニッケル	1.3 "
断 熱 層	低熱膨張型ポリイミド	$0.4 \sim 3$ "
	一般のポリイミド	$3 \sim 6$ "
	ポリベンツイミダゾール	2.3 "
	ポリアミドイミド	$3 \sim 7$ "
	ポリエーテルスルホン系	$4 \sim 5.5$ "
	ポリスルホン系	$4 \sim 5.6$ "
	ポリエーテルイミド系	$4 \sim 5.6$ "
合 成 樹 脂	ポリプロピレン樹脂	$6 \sim 9$ "
	ポリスチレン系樹脂	$3 \sim 12$ "
	ポリエステル樹脂	$5 \sim 10$ "
	エポキシ樹脂	$6 \sim 10$ "
	ナイロン樹脂	$8 \sim 13$ "
	ポリエチレン樹脂	$8 \sim 13$ "

※ これらの樹脂にはカーボン繊維を配合することにより熱膨張係数を $4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 付近まで低下できる。

【0049】主金型及び金属層の熱膨張係数が大きくなれば、相対的に熱膨張係数の大きい断熱層が使用できる様になる。金型材質として鋼鉄が最も多く使用されているが、最近アルミニウム合金やZAS等の亜鉛合金も使

用されるようになってきている。本発明では、断熱層と主金型の熱膨張係数が近ければ近い程好ましく、主金型に鋼鉄を使用した場合には、熱膨張係数が極めて小さい低熱膨張型ポリイミド等を良好に使用できる。

【0050】表2に、本発明に良好に使用できる耐熱性重合体の構造（繰返し単位）とガラス転移温度（ $T_g$ ）



g)を示す。  
【0051】

【表2】

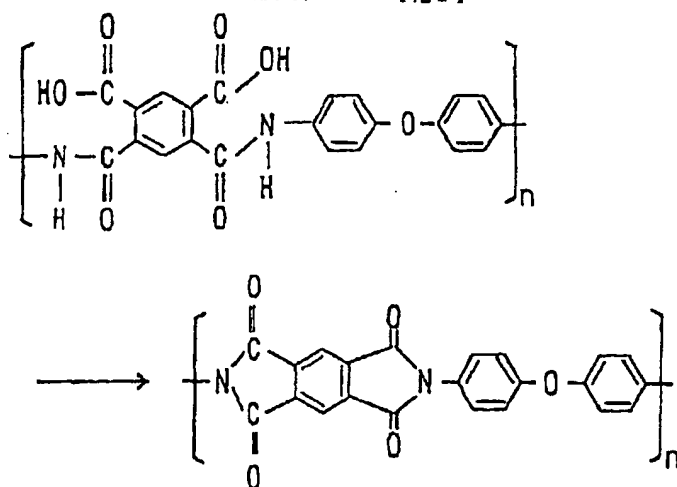
樹 脂	構 造	T <sub>g</sub> [°C]
ポリエーテルスルホン (PES)		225
ポリスルホン (PSF)		190
ポリエーテルイミド (PEI)		217
ポリアミドイミド (PAI)		280
ポリイミド (PI)		300

【0052】射出成形やブロー成形は、複雑な形状の成形品を一度の成形で得られるところに経済的価値がある。この複雑な型壁面を耐熱性重合体の断熱層で被覆し、且つ強固に密着させるには、耐熱性重合体溶液及び／又は耐熱性重合体前駆体溶液を塗布し、次いで加熱して耐熱性重合体の断熱層を形成させる方法や、型壁面に耐熱性重合体を蒸着重合させて断熱層を形成する方法等が好ましい。塗布により耐熱性重合体の断熱層を形成す

るには、耐熱性重合体あるいは耐熱性重合体の前駆体が溶剤に溶解できることが好ましい。ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液を型壁面に塗布し、次いで加熱キュアを行って型壁面上にポリイミドの断熱層を形成する方法は良好に使用できる。下記化1にポリアミド酸からポリイミドを形成する反応式を示す。

【0053】

【化1】



【0054】ポリイミドの前駆体のポリアミド酸溶液を型壁面に塗布し、次いで加熱キュアを行ってポリイミドの断熱層を形成した場合、加熱キュア温度及び／又は加

熱キュア雰囲気によりポリイミドのガラス転移温度や熱膨張係数が異なる。一般に加熱キュア温度が高い程ガラス転移温度が高くなり、また熱膨張係数が小さくなる。

ポリアミド酸は一般に250℃以上にすればイミド化がほとんど100%進行し、ポリイミドが形成されるが、ポリイミドになってからの分子の動きが熱膨張係数に影響を与えると考えられている。

【0055】射出成形やブロー成形は、複雑な形状の成形品が一度の成形でできることが最大の長所であり、そのため金型キャビティは一般に複雑な形状をしている。しかし、この複雑な形状の金型キャビティ表面に鏡面状に被覆物質を塗布することは極めて困難であり、そのため塗布された被覆層を後から表面研磨したり、塗布層を数値制御フライス盤等の各種工作機械で削った後に表面研磨して鏡面状に仕上げることは最も良好な方法である。

【0056】本発明における断熱層の全厚みは、本発明に指定する積分値、型表面温度の変化を満たす範囲で選択され、0.1mmを超え0.5mm未満の極めて狭い範囲内で選択される。射出成形においては、好ましくは0.1mmを超え0.4mm未満、更に好ましくは0.12mmを超え0.3mm未満であり、ブロー成形においては、好ましくは0.2mm以上0.5mm未満、更に好ましくは0.3mm以上0.5mm未満である。0.1mm以下の薄い断熱層では、十分な外観改良効果が得られない。断熱層厚みが厚くなりすぎると、成形時の金型内必要冷却時間が長くなり、経済的観点から好ましくない。

【0057】熱可塑性樹脂の成形では、金型温度と成形サイクルタイムは密接に関連している。すなわち、成形時の金型温度( $T_d$ )と金型内必要冷却時間( $\theta$ )の関係は理論的には次式で示される。

$$\theta = - (D^2 / 2\pi\alpha) \cdot \ln [ (\pi/4) \{ (T_x - T_d) / (T_c - T_d) \} ]$$

$\theta$  : 冷却時間 (sec)

$D$  : 成形品の最大肉厚 (cm)

$T_c$  : 成形時の加熱樹脂温度 (°C)

$T_x$  : 成形品の軟化温度 (°C)

$\alpha$  : 樹脂の熱拡散率

$T_d$  : 金型温度 (°C)

冷却時間( $\theta$ )は、成形品肉厚( $D$ )の2乗に比例し、 $(T_x - T_d) / (T_c - T_d)$ の関数である。

【0058】主金型に断熱層を被覆することは、成形品肉厚を厚くして、冷却時間を長くする方向と同様の働きをするが、一方、金型温度を下げることで冷却時間を短くする方向へ働く。断熱層の厚みは薄肉で外観改良ができることが成形サイクルタイムの観点から経済的に好ましい。本発明では、断熱層の厚みを前記の狭い範囲に設定することが外観改良と成形サイクルタイムを良好に満足させる。

【0059】金型に断熱層と金属層を被覆した公知文献の多くは断熱層厚みが厚い。断熱層厚みが厚くなれば、型表面再現性は良くなるが、生産性、経済性に大きな影

響を与える成形サイクルタイムを犠牲にすることとなる。

【0060】断熱層厚みと成形サイクルタイムの関係を具体的な数値で説明する。断熱層が0.6mmと0.2mmの2種の断熱層被覆金型を用いて、2mm厚の成形品を射出成形するのに必要な冷却時間を比較する場合、射出成形する合成樹脂と断熱層の熱伝導率は一般にほぼ同等レベルであり、従って型内必要冷却時間の比は2.6mm厚と2.2mm厚の成形品を成形するのに必要な冷却時間の比とほぼ同等になる。3mm厚と2.2mm厚の成形に必要な冷却時間の比は、前記式に示す様に、 $2.6^2 / 2.2^2 = 1.4$ になる。必要冷却時間が1.4倍の差は、工業的に合成樹脂を成形する場合の経済性の面から考えると、極めて大きな差である。

【0061】本発明で使用される金型の金属層の厚みは、射出成形においては断熱層の厚みの1/3以下で、且つ0.001~0.1mmの厚みであることが好ましく、ブロー成形においては断熱層の厚みの1/3以下で、且つ0.002~0.1mmの厚みであることが好ましい。この本発明で使用される金型の金属層に用いられる好ましい金属は、一般にメッキに用いられる金属であり、例えばクロム、ニッケル、銅等の1種又は2種以上である。良好に使用できるのは化学ニッケルメッキ、電解ニッケルメッキ、化学銅メッキ、電解銅メッキ、電解クロムメッキ等で、1又は複数のメッキ層で構成される。金属層は断熱層の表面に密着して被覆されるものである。

【0062】本発明における断熱層と主金型、断熱層と金属層とは密着している。その密着力は大きいことが好ましい。本発明に述べる主金型に密着した断熱層、あるいは断熱層に密着した金属層とは、一万回を超える合成樹脂の成形で引き起こされる冷熱サイクルで剥離が起らないことである。密着力は23℃で0.3kg/10mm幅以上が好ましく、更に好ましくは0.5kg/10mm幅以上である。これは密着した金属層、あるいは金属層と断熱層を10mm幅に切り、接着面と直角方向に20mm/分の速度で引張った時の剥離力である。この剥離力は測定場所、測定回数によりかなりバラツキが見られるが、最小値が大きいことが重要であり、安定して大きい密着力であることが好ましい。本発明に述べる密着力は、本発明で用いる金型の主要部の密着力の最小値である。

【0063】主金型と断熱層の密着力を向上させるため、主金型の型壁面を微細な凹凸状にしたり、主金型の型壁面に各種メッキをしたり、プライマー処理をすることは適宜実施できる。CO基や、SO<sub>2</sub>基を多く含むポリイミドは金属表面に密着しやすいことから、これらの密着性に優れたポリイミドの薄層をプライマー層として用い、この上に一般のポリイミドを断熱層として被覆す

る方法は良好に使用できる。断熱層と金属層の密着力を向上させるためには、少なくとも断熱層に直接に接する層は化学メッキ層にすることが好ましく、また断熱層と金属層が微細凹凸界面で密着していることが好ましい。すなわち、断熱層と金属層がその界面で交互に入り合ってアンカー効果により密着力が増大していることが好ましい。断熱層と金属層の界面の微細凹凸の大きさは、交互に入り合っている距離が0.5~10 $\mu$ m程度の凹凸であり、該凹凸の一部が複雑に入り合ってアンカー効果が働く凹凸が好ましい。微細凹凸度の測定は、断熱層と金属層の界面部の断面を顕微鏡で観察して測定する。好ましい微細凹凸度は、基準長さ80 $\mu$ mで金属層と断熱層の界面の凹凸の高い方から5番目までの山頂の標高の平均と、深い方から5番目までの谷底の標高の平均との差が0.5~10 $\mu$ mのものである。ここに述べる凹凸は交互に複雑に入り合ってアンカー効果が働く形状であって、単純な凹凸ではないので、標高は各凹凸の最も深く入り込んでいる位置を選択することとする。

【0064】金属層の表面は鏡面状、微細な凹凸表面の艶消し状、微細なレンズ状凹凸表面のレンズ状、皮しぼや木目しぼ等のしぼ状等のいずれでも良く、必要に応じて選択される。

【0065】本発明に良好に使用できるしぼ形状は、皮しぼ、木目しぼ、ヘアーラインしぼ等のパターンしぼである。しぼ状表面を浮き出させるために、しぼ状表面の凹凸の一方（凹部面又は凸部面）を鏡面に、他方を艶消し面にすることが好ましい。又、しぼ状表面の凹凸を適度に細かくし、凹凸の一方を鏡面に他方を艶消し状にすると、アルミニウムフレーク等を配合した合成樹脂で成形した、いわゆるメタリック調外觀が得られ、これも本発明に含まれる。尚、しぼ状表面とした時の金属層の厚みは凸部における厚みとする。

【0066】レンズ状とは、微細なフレネルレンズ、微細なレンチキュラーレンズ等の平板状レンズである。微細なレンズ状金型で、断熱層がほぼ一定厚みで、金属層にレンズ状の厚み変動がある場合には、金属層の薄肉部分の厚みを本発明に述べる金属層厚みとし、逆に金属層がほぼ一定厚みで断熱層にレンズ状の厚み変動がある場合には、断熱層の薄肉部分の厚みを本発明に述べる断熱層厚みとする。

【0067】断熱層の厚み及び金属層の更に好ましい厚みは、型表面が鏡面状、艶消し状、しぼ状のいずれかにより異なり、更に、成形法が射出成形、ブロー成形のいずれかによっても異なる。各成形法における好ましい断熱層の厚みと好ましい金属層の厚みを次に詳しく示す。

【0068】射出成形法で鏡面状又は艶消し状成形品を成形する場合には、好ましくは、断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下で且つ0.001~0.07mmであり、更に好ましくは、断熱層の厚みが0.12mmを超

え0.3mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上で且つ0.002~0.06mmである。

【0069】射出成形法でしぼ状成形品を成形する場合には、好ましくは、凸部の金属層の厚みが断熱層の厚みの1/3以下で且つ0.01~0.1mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.001~0.09mmであり、より好ましくは、断熱層の厚みが0.1mmを超え0.4mm未満で、金属層の凸部の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01~0.07mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.005~0.06mmであり、更に好ましくは、断熱層の厚みが0.1~1.2mmを超え0.3mm未満で、金属層の凸部の厚みが断熱層厚みの1/5以下且つ0.01~0.06mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.005~0.04mmである。凹部の深さが大き過ぎると、凹部と凸部の型表面再現性に大きな差が生じたり、成形品の抜き勾配に影響を与える。また、凹部の深さが小さ過ぎると、しぼ形状にする効果が小さくなる。尚、凹部の深さはいずれの場合も金属層の凸部の厚さを超えないものである。

【0070】ブロー成形で鏡面状あるいは艶消し状成形品を成形する場合には、好ましくは、断熱層の厚みが0.2mm以上0.5mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/3以下で、且つ、0.002~0.1mmであり、更に好ましくは、断熱層の厚みが0.3mm以上0.5mm未満で、金属層の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上で、且つ、0.004~0.06mmである。

【0071】ブロー成形でしぼ状成形品を成形する場合には、好ましくは、金属層の凸部の厚みが断熱層厚みの1/3以下で且つ0.01~0.1mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.005~0.09mmであり、より好ましくは、断熱層の厚みが0.2mm以上0.5mm未満で、金属層の凸部の厚みが断熱層厚みの1/3以下且つ0.01~0.1mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.005~0.09mmであり、更に好ましくは、断熱層の厚みが0.3mm以上0.5mm未満で、金属層の凸部の厚みが断熱層厚みの1/5以下1/100以上且つ0.01~0.08mmのものであって、しぼ形状凹部の深さが0.005~0.07mmである。尚、凹部の深さはいずれの場合も金属層の凸部の厚さを超えないものである。

【0072】本発明において、金属層表面にしぼ状凹凸を有する場合に、金属層の厚肉部（一般には金属層の凸部の厚み）の金属層厚みを本発明の成形法における金属層厚みとするのは、凸部の型表面再現性を良好にして、成形品全体のウエルドライン等の目立ちを低減するためである。

【0073】金属層の厚みは均一であることが好ましく、厚みのばらつきは好ましくは $\pm 20\%$ 以下、更に好

ましくは $\pm 10\%$ 以下である。金属層表面がしほ状の凹凸の場合には、凸部の金属層厚み、あるいは凹部の金属層の厚みが、それぞれ均一であることが好ましく、それぞれの厚みのばらつきが好ましくは $\pm 20\%$ 以下、更に好ましくは $\pm 10\%$ 以下である。金属層厚みのばらつきが大きいと、金属層厚みの厚い部分の型表面再現性が悪くなり、型表面再現性が良い部分と悪い部分が同一成形品表面に現れやすくなる。

【0074】本発明は、成形品の型表面再現性と成形サイクルタイムを両立させることを一つの目的としているもので、成形サイクルタイムを短く保つためには主金型温度を低く設定して成形することが好ましい。本発明では主金型温度を、 $15^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100^{\circ}\text{C}$ 以下で、且つ合成樹脂の軟化温度から $20^{\circ}\text{C}$ を減じた温度以下に設定して成形することが好ましく、更に好ましくは、合成樹脂の軟化温度から $30^{\circ}\text{C}$ を減じた温度以下で成形する。ここに述べる主金型温度は、断熱層と接する部分の主金型の成形時の温度である。主金型温度をこれより高くすると、金型内必要冷却時間が長くなり、従って成形サイクルタイムが長くなり、成形効率が低下する。主金型温度を $100^{\circ}\text{C}$ を超える高温にすれば当然型表面再現性は良くなるが、成形効率の面から好ましくない。主金型温度は好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ 以上で $90^{\circ}\text{C}$ 以下であり、更に好ましくは $25^{\circ}\text{C}$ 以上で $80^{\circ}\text{C}$ 以下である。主金型温度を $15^{\circ}\text{C}$ 未満にすることは型表面に結露等がおこりやすくなる。ここに述べる軟化温度は、成形品全体の変形を問題とする軟化温度であり、ガラス繊維等の配合物等を含む場合には、該配合物を含む合成樹脂全体の軟化温度である（後で述べる積分値（秒・ $^{\circ}\text{C}$ ）を計算する際の軟化温度とは異なる）。

【0075】本発明では、成形される合成樹脂が、型キャビティを構成する型表面に接触して5秒後に、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以下に低下する成形条件を選択する。すなわち、合成樹脂が型表面に接触して5秒の間、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上であれば、型表面再現性は十分に良くなり、この後は型表面温度は低くなる方が成形サイクルタイムの点から好ましい。更に本発明では、合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ）以下に低下することが好ましく、更に好ましくは型表面温度が（合成樹脂の軟化温度 $-20^{\circ}\text{C}$ ）以下に低下することである。これは、断熱層と金属層の各厚み、樹脂温度、金型温度を適度を選択して満たすことができる。

【0076】例えば、射出成形に於ける成形品の型表面再現性は合成樹脂が型表面に接触してから5秒以内の問題であり、標準的な射出成形では3秒以内、最も標準的な射出成形では2秒以内の問題であり、その間だけ型表面温度が高く、合成樹脂の軟化温度以上であれば、その後は成形サイクルタイムの観点から型表面は急速に冷却されることが好ましい。従って、本発明では、合成樹脂

が型表面に接触してから2秒後に、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以下に低下する条件が特に好ましい。合成樹脂が型表面に接触してから20秒近くの間、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にすれば当然のことながら型表面再現性は良くなるが、成形サイクルタイムが長くなり、経済的に使用できない。

【0077】金属からなる主金型表面を断熱層で被覆し、その表面に射出された加熱樹脂が接触すると、型表面は樹脂の熱を受けて昇温する。断熱層の熱伝導率が小さいほど、また、断熱層が厚いほど型表面温度は高くなる。

【0078】本発明は、金属からなる主金型の型壁面に、耐熱性重合体からなる断熱層が存在し、その上に断熱層に密着した金属層が存在する断熱層被覆金型を用い、成形される加熱合成樹脂が型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度 $-$ 合成樹脂の軟化温度）値の積分値（ $\Delta H$ ）が $2\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、及び／又は、型表面温度が（合成樹脂の軟化温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ）以上にある間の（型表面温度 $-$ （合成樹脂の軟化温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ））値の積分値（ $\Delta h$ ）が $10\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上になる成形条件で成形する合成樹脂の成形法である。

【0079】型表面温度とは、成形される加熱合成樹脂が接触する界面温度であり、型表面温度と樹脂表面温度はほぼ等しい。本発明では型表面温度と樹脂表面温度は同一の意味を有するものとして使用する。冷却された金型に加熱可塑化された合成樹脂が接触すると、熱容量の大きい金属層に熱が奪われて、型表面温度は一旦低下するが、直ちに昇温して合成樹脂の軟化温度以上に上がり、それから再び低下して行く。成形時の型表面再現性は型表面が合成樹脂の軟化温度以上にある時間と、軟化温度から何度高い温度に上昇するかの2つの要因が大きいことを見出し、本発明に至った。即ち、本発明では、成形される加熱合成樹脂が型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の積分値（ $\Delta H$ ）が $2\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、及び／又は積分値（ $\Delta h$ ）が $10\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上の成形条件で成形すると型表面再現性が良好になる。この積分値は、型表面温度の経時変化曲線を描いた図の、該曲線と合成樹脂の軟化温度線で囲まれる面積、あるいは該曲線と（合成樹脂の軟化温度 $-10^{\circ}\text{C}$ ）線で囲まれる面積に相当する。

【0080】射出成形に於いては、好ましい積分値（ $\Delta H$ ）は $2\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $50\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下、更に好ましくは $5\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $40\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $7\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $40\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下、最も好ましくは $8\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $40\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下である。好ましい積分値（ $\Delta h$ ）は $10\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $100\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下であり、更に好ましくは $12\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $70\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下であり、特に好ましくは $15\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $70\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下であり、最も好ましくは $20\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上、 $70\text{秒}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以下である。

【0081】ブロー成形は、射出成形に比較して合成樹脂が型表面に押しつける力が低く、且つ型表面に接触後に圧力が加わるまでの時間が長いため必要な積分値も大きくなる。ブロー成形に於ける好ましい積分値( $\Delta H$ )は10秒・℃以上、更に好ましくは20秒・℃以上であり、好ましい積分値( $\Delta h$ )は20秒・℃以上、更に好ましくは30秒・℃以上である。

【0082】金属層表面が凹凸を有するしぼ状の場合には、金属層の厚みの厚い部分(一般には凸部が厚い)の積分値を用いる。

【0083】積分値( $\Delta H$ )の上限は、成形サイクルタイム等の観点から、射出成形においては好ましくは50秒・℃以下、更に好ましくは40秒・℃以下であり、一方、積分値( $\Delta h$ )については、好ましくは100秒・℃以下、更に好ましくは70秒・℃以下である。

【0084】ブロー成形においては、積分値( $\Delta H$ )は200秒・℃以下が好ましく、更に好ましくは100秒・℃以下であり、積分値( $\Delta h$ )は400秒・℃以下が好ましく、更に好ましくは300秒・℃以下である。本発明では成形サイクルタイムの観点から、実用的に型表面再現性が達成される範囲内で積分値が小さくなる成形条件と金型構造を選択することが好ましい。

【0085】積分値( $\Delta H$ )と積分値( $\Delta h$ )を計算する際に用いる合成樹脂の軟化温度は、合成樹脂が容易に変形する温度である。合成樹脂に配合されている配合物がゴム等の成形時に変形しやすい有機物や合成樹脂に溶解している物の場合には、それら配合物を含む合成樹脂全体の軟化温度である。一方、ガラス繊維、ウイスキー、カーボン繊維等の繊維、炭酸カルシウム等の無機粉末等、成形時に合成樹脂中で変形しない充填材を配合された合成樹脂では、これら無機充填材を除いたベースの合成樹脂の軟化温度である。成形時に合成樹脂中で変形しない充填材が含有される合成樹脂を成形して型表面再現性を良くするには、成形品表面がベースの合成樹脂で被覆されることが好ましく、成形品表面には無機充填材がほとんど露出していない状態にすることが好ましい。このため成形時、型表面に樹脂が接触した時に、成形品表面付近に存在する無機充填材の隙間をベース合成樹脂が通り抜けて型表面に達する必要がある。従って、成形時に合成樹脂中で変形しない充填材が配合された合成樹脂の積分値を計算する際の軟化温度は、ベース樹脂の軟化温度をもって示す(金型温度を設定するさいに使用した軟化温度は、成形品全体の变形を問題としており、配合物を含む樹脂全体の軟化温度である)。軟化温度は非結晶性樹脂ではビカッ卜軟化温度(ASTM・D1525)、硬質結晶性樹脂では熱変形温度(ASTM・D648、荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>)、軟質結晶性樹脂では熱変形温度(ASTM・D648、荷重4.6kg/cm<sup>2</sup>)でそれぞれ示す温度とする。非結晶性樹脂と

は、例えばポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、ポリカーボネート等であり、硬質結晶性樹脂とは、例えばポリオキシメチレン、ナイロン6、ナイロン66等であり、軟質結晶性樹脂とは、例えば各種ポリエチレン、ポリプロピレン等である。

【0086】更に本発明では、昇温する型表面温度が一度低下した後、直ちに昇温する最高温度が、(合成樹脂の軟化温度+20℃)以上になることが好ましい。

【0087】本発明では、積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃以上、及び/又は、積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上の成形条件になる成形条件で成形できる様に、断熱層と金属層の厚み、合成樹脂の種類、樹脂温度や金型温度等の成形条件等を選択する。

【0088】本発明の目的の一つは、型表面再現性を良くすることと、成形サイクルタイムを短く保持することを両立させることである。このためには型表面再現性を良くするに必要な型表面温度の変化が得られれば、即ち型表面再現性を良くするに必要な積分値( $\Delta H$ )、積分値( $\Delta h$ )が得られれば、その後の型表面温度は急速に低くなるのが成形サイクルタイムを短くするには必要である。更に積分値( $\Delta H$ )、積分値( $\Delta h$ )は型表面再現性が得られるのに必要な値以上である必要があるが、それ以上に大幅に大きくする必要はなく、必要最小限に近い値が好ましい。これを達成するために本発明では、成形される合成樹脂が型表面に接触して5秒後に、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以下に、好ましくは(合成樹脂の軟化温度-10℃)以下に、更に好ましくは(合成樹脂の軟化温度-20℃)以下に低下する成形条件で成形される。これが成形サイクルタイムを長くしない制限事項である。好ましくは主金型温度を15℃以上で100℃以下、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、更に好ましくは20℃以上で90℃以下、且つ合成樹脂の軟化温度から20℃を減じた温度以下に設定し、特に好ましくは25℃以上で80℃以下、且つ合成樹脂の軟化温度から30℃を減じた温度以下に設定し、断熱層厚みを0.1mmを超え0.5mm未満とし、その上で積分値( $\Delta H$ )と積分値( $\Delta h$ )の範囲を規定している。

【0089】射出成形時やブロー成形時の型表面温度の変化は、合成樹脂、主金型、断熱層の温度、比熱、熱伝導率、密度等から計算できる。例えば、「ABAQUS」(米国のHibbit, Karlson & Sorensen, Inc. のソフトウェア)や、「ADINA及びADINAT」(マサチューセッツ工科大学で開発されたソフトウェア)等を用い、非線形有限要素法による非定常熱伝導解析により計算できる。本発明の積分値( $\Delta H$ )及び積分値( $\Delta h$ )は、型表面温度の変化の計算値から算出した値をもって示す。この計算値は射出成形中の合成樹脂の剪断発熱と各層間の境界伝熱係数は無視している。本発明の図等で示す型表面温度変化

は、上記の条件で「ABAQUS」を用いて計算した値である。

【0090】本発明における金属層は種々の方法で被覆できるが、メッキにより良好に被覆される。ここに述べるメッキは化学メッキ（無電解メッキ）と電解メッキである。本発明では次の工程のいくつかを経てメッキされることが好ましい。すなわち、まず断熱層表面の微細凹凸化を行い、次いで化学メッキを行うことが好ましい。

【0091】好ましい手順の一例は、前処理→化学腐食（強酸化剤の強酸溶液等による化学エッチング：表面を適度な微細凹凸状にする）→中和→感受性化処理（合成樹脂表面に還元力のある金属塩を吸着させて活性化を効果あらしめる）→活性化処理（触媒作用を有するパラジウム等の貴金属を樹脂表面に付与）→化学メッキ（化学ニッケルメッキ、化学銅メッキ等）→電解メッキ（電解ニッケルメッキ、電解銅メッキ、電解クロムメッキ等）である。

【0092】断熱層とメッキ層の密着力を増大させるため、断熱層の少なくとも最表部に炭酸カルシウム、酸化珪素、酸化チタン、炭酸バリウム、硫酸バリウム、アルミナ等の無機物、各種重合体等の有機物の微粉末等の微粉末状エッチング助剤を配合含有させておき、化学腐食で該粉末を溶出して、表面を適度な微細凹凸状にした後にメッキを行うことは極めて良好に使用できる。微粉末状エッチング助剤は断熱層に1〜30重量%程度配合することが好ましい。

【0093】次に、本発明に良好に使用できる化学ニッケルメッキについて詳しく述べる。

【0094】化学メッキは、金属イオンを還元剤により金属に還元析出させるものである。一般的に化学メッキは次の条件を満たすことが必要である。（1）メッキ液を調整したままの状態では還元剤が自己分解をせずに安定であること。（2）還元反応後の生成物が沈澱を生じないこと。（3）析出速度がpH、液温度により制御できること等があげられる。化学ニッケルメッキでは還元剤に次亜リン酸ソーダ、水素化ホウ酸等が使用され、特に次亜リン酸ソーダが良好に使用される。上記の条件を満たすためには、化学メッキ液中に主成分（金属塩、還元剤）以外に補助成分（pH調整剤、緩衝剤、促進剤、安定剤等）が加えられる。還元剤として次亜リン酸ソーダが各種補助成分と共に使用されると、結果的に形成されるニッケルメッキには燐が含有される。

【0095】本発明において断熱層に密着する好ましい化学ニッケルメッキ層は、燐を1重量%以上5重量%未満含有するもので、更に好ましくは2重量%以上5重量%未満含有するものである。この化学ニッケルメッキ層の厚みは、一般にプライマーと称される程度の薄層で十分であり、好ましくは0.1〜5μm、更に好ましくは0.2〜2μm程度である。本発明に用いられる金型では、化学ニッケルメッキ層を断熱層にしっかりと密着さ

せることが必要であり、そのために化学ニッケルメッキの初期はメッキ液の温度を下げ、pHを調節することによりメッキ速度を遅くし、小粒径のメッキ粒子を生成させ、断熱層表面の微細凹凸の内部にまでメッキが入り込ませることが極めて好ましい。一定厚みのメッキ層が形成された後は、メッキ速度を上げて、効率良くメッキを行う。この結果、断熱層に接するニッケルメッキ層は燐を1重量%以上、5重量%未満を含有する化学ニッケルメッキ層になり、その上のメッキ層は電解ニッケルメッキ層、電解クロムメッキ層、燐を5〜14重量%含有する化学ニッケルメッキ層、電解銅メッキ層等になる。断熱層表面に直接燐含量が多い化学ニッケルメッキ、特に燐を8重量%以上含有する化学ニッケルメッキを行うと、一般にニッケルの生成粒子が大きくなり、メッキ層の密着力が低くなる。

【0096】本発明において断熱層として最も適しているポリイミド層表面への金属メッキについて詳しく説明する。ポリイミド層表面への金属メッキはポリイミド層表面処理を行うことから始めることが好ましい。この表面処理としては、米国特許第4775449号や同第4842946号明細書等々に示されている様に、ポリイミド層表面をアルカリ等で処理することが一般的である。即ち、ポリイミドはアルカリに弱く、表面が活性化される。しかし、断熱層表面の金属層は合成樹脂成形中に厳しい冷熱サイクルにさらされるため、その厳しい冷熱サイクルに耐えるだけの十分な密着強度にする必要がある。我々は種々検討の結果、ポリイミド層表面層に炭酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ等の微粉末状エッチング助剤を配合したポリイミドを被覆し、その表面を強酸化剤の強酸溶液でエッチングして表層部に存在する炭酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ等の微粉末とポリイミドの一部を溶出させてポリイミド層表面を適度な微細凹凸状にし、次いで、中和、感受性化処理、活性化処理を経て、化学ニッケルメッキを行う方法が本発明に良好に使用できることを発見した。微粉末は架橋したゴムの微粉末、難溶性重合体の微粉末等の有機物も使用できる。

【0097】本発明に良好に使用できるメッキの具体例を更に詳しく次に示す。平均粒径が0.001〜5μm程度の微細な炭酸カルシウム、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を、ポリイミドに対して1〜30重量%、好ましくは5〜25重量%配合し、十分にポリイミドと混練して配合したポリイミドを最表面層とする。この場合、ポリイミド層全体が微粉末配合ポリイミドであっても良いし、最表面層のみが微粉末配合ポリイミドであっても良い。これらの微粉末は凝集しやすく、ポリイミド前駆体溶液と良く混練して十分に分散させ、それを型壁面に塗布し、加熱してポリイミド化する。次いで、該ポリイミド層表面をクロム酸、硫酸、燐酸等が含まれる強酸溶液でエッチング処理し、表層にある微粉末とポリイミドの一

部を溶出してポリイミド表面に適度な微細な凹凸を形成し、次いで中和、感受性化処理、活性化処理を経て、次亜リン酸ソーダ等を還元剤として化学ニッケルメッキを行う。化学ニッケルメッキは低温度、弱アルカリ性の状態で低速度で行い、生成するニッケル粒子を小さくし、ポリイミド層表面の微細な凹凸の内部にまで均一にニッケルが入り込んだニッケルメッキとすることにより、密着力を著しく向上させる方法が本発明に極めて好ましい方法である。

【0098】一般に化学ニッケルメッキは酸性状態で、温度を上げて、メッキ効率を良くして行われている。次亜リン酸ソーダを還元剤として使用し、弱アルカリ状態で低温、低速度で化学ニッケルメッキを行うと、ニッケルメッキ中の燐含有量は1重量%以上5重量%未満になる。本発明の断熱層に接する化学ニッケルメッキ層の好ましい組成は、1重量%以上5重量%未満の燐を含有することである。本発明に述べる化学ニッケルメッキを低温度、低速度で行うとは、一般に行われている化学ニッケルメッキより低温度、低速度で行うことを示すが、好ましくは50℃以下5℃以上、更に好ましくは40℃以下10℃以上の温度であり、また好ましくは時間当たり10μm以下0.1μm以上の速度である。

【0099】断熱層に強固に密着する薄層化学ニッケルメッキの上には各種のメッキ層をつけることができる。該薄層化学ニッケルメッキの上に更につけるメッキの好ましい具体例を次に示す。

【0100】(1) 化学ニッケルメッキ(燐を5~18重量%含有)

(2) 電解クロムメッキ(硬質クロムメッキ等)

(3) 電解ニッケルメッキ(光沢ニッケルメッキ、半光沢ニッケルメッキ、無光沢ニッケルメッキ等)

(4) 化学銅メッキ

#### (5) 電解銅メッキ

これ等のメッキから選択された少なくとも1層あるいは2層以上が被覆されることが好ましい。例えば薄層化学ニッケルメッキの上に電解銅メッキ及び/又は化学銅メッキを行い、更にその上にニッケルメッキを行うと、メッキ密着力が向上し、良好に使用できる。

【0101】メッキ層の最表面に硬く、傷つき難いニッケルメッキ層や硬質クロムメッキ層等が0.5μm以上の厚みで存在することが好ましく、より好ましくは1~50μmの厚み、特に好ましくは2~30μmの厚みであることが好ましい。

【0102】成形する合成樹脂にガラス繊維、ウイスキー、炭酸カルシウム等の無機充填材が5~65重量%配合されている場合、特に20重量%を越え65重量%の多量が含まれている場合、とりわけ30~50重量%の無機充填材が配合されている場合には、型表面の最表面の金属層の硬さが、合成樹脂中の無機充填材の硬さと同等程度、あるいはそれ以上であることが好ましい。この硬さとは相対的なものであり、2つを擦り合わせて金属層に容易に傷がつかないことである。ガラス繊維と硬質クロムメッキを比較する場合、硬質クロムメッキをガラス繊維でこすりつければ比較できる。物体の硬度は材質の種類が異なると直接的には数値で比較しにくい、本発明ではビッカース硬度(HV)で比較することにする。ビッカース硬度(HV)とは136度の頂角を有するダイヤモンド角錐を圧子として用い、荷重を生じた厚痕凹みの表面積で割った値で硬度を表現する方法であり、単位はkg/mm<sup>2</sup>で示す。次表に代表的なメッキとガラスのビッカース硬度(HV)を示す。

【0103】

【表3】

材質	メッキ浴、他	添加剤	硬度(HV)
電解 ニッケルメッキ	スルファミン酸塩浴	なし	200~550
	金塩化物浴	なし	230~300
	ワット浴	なし	100~250
	ワット浴	半光沢用光沢剤	400~500
	ワット浴	光沢用光沢剤	500~600
化学 ニッケルメッキ	1,1中のP含量3%	-	500~800
	" 5~6%	-	500~800
	" 8~9%	-	500~800
	" B含量1%	-	800
	1,1 Ni-W-P 3元系	-	800
電解 クロムメッキ	サージェント浴	-	750~1000
	しょう酸浴	-	1000~2000
ガラス	-	-	400~850
ソーダ石灰 ガラス	-	-	530~580
アルミノ 硅酸塩ガラス	-	-	640
石英ガラス	-	-	780~800
E-ガラス	-	-	640

【0104】化学ニッケルメッキ（無電解ニッケルメッキ）の硬度は、含有される燐含量によって異なり、メッキ後の熱処理によっても異なる。ニッケルメッキの熱処理による硬度の変化はISO・DIS・4527等に記載されている。

【0105】合成樹脂に配合されるガラス繊維として多く使用されているのはEガラスであり、Eガラスは電気製品用に開発されたガラスで無アルカリガラスに近く、その組成は、 $\text{SiO}_2$  が52～56wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が12～16wt%、 $\text{CaO}$  が16～25wt%、 $\text{MgO}$  が0～6wt%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が8～13wt%、 $\text{Na}_2\text{O}$  及び/又は $\text{K}_2\text{O}$  が0～3wt%である。このガラスを多量含有する合成樹脂を成形する場合には、金型の最表面の金属層の硬さはこのガラスの硬さと同等あるいはそれ以上であることが好ましい。

【0106】本発明に述べる金属層の硬さが合成樹脂中の無機充填材の硬さと同等、あるいはそれ以上であるとは、金属層のビッカース硬度が合成樹脂中の無機充填材の（ビッカース硬度-100）値より大きいことであり、好ましくは金属層のビッカース硬度が無機充填材のビッカース硬度より大きいことであり、更に好ましくは金属層のビッカース硬度が無機充填材の（ビッカース硬度+50）値より大きいことである。

【0107】本発明に良好に使用できるこれらの金属メッキは、断熱層と微細凹凸界面で密着している。メッキ層と断熱層の界面はメッキ層と断熱層が相互に入り込んだ形状をしていることが好ましい。この場合の本発明に述べる金属層の厚みは金属が50容量%以上を占める部分の厚みを用い、断熱層厚みは断熱材が50容量%を超える部分の厚みを用いる。

【0108】本発明の金属層表面は、鏡面状、艶消し状、しぼ状、レンズ状等にできる。

【0109】メッキで形成した金属層表面をしぼ状にする方法は種々の方法で行うことができる。エッチング法は最も良好に使用できる。金型の最表面層が電解ニッケルメッキ、電解銅メッキ、化学ニッケルメッキ等の酸溶液等でエッチングできる金属であれば、一般の金属金型のしぼ化に使用されているエッチング法と同様の方法でしぼ化ができる。すなわち、金属層表面を紫外線硬化樹脂を用いてしぼ状にマスキングし、次いで酸エッチングでしぼ化する方法は良好に使用できる。金属層がニッケルメッキの場合、燐含量が8重量%以上の化学ニッケルメッキは酸でエッチングされ難く、燐含量がそれより少ない化学ニッケルメッキはエッチングされやすい。

【0110】化学ニッケルメッキの燐含有量と耐酸性については、「Plating and Surface Finishing, 79, No. 3, P. 29～33 (1992)」等々に示されており、燐含有量が多い程、耐酸性は良くなる。上記文献の表1には、耐酸性は燐含有量が10～12重量%で「Good」、7～9重

量%で「Fair」、1～4重量%で「Poor」となっている。ニッケルと燐の合金の状態図は、燐含量が0～4.5重量%が $\beta$ 相、11～15重量%が $\gamma$ 相であり、4.5～11重量%は $\gamma$ 相と $\beta$ 相の混合物である。酸に対する耐食性は $\gamma$ 相が優れており、一般には高燐含量と言われる8重量%以上の時に耐食性は大きい。

【0111】電解ニッケルメッキでも組成によりエッチング性が異なり、燐含有量が多いニッケルメッキは酸でエッチングされ難い。エッチングによるしぼ深さは、エッチング時間の調節、エッチングされやすい金属層とエッチングされ難い金属層の組み合わせ等により調節できる。更にしぼ状にした後の金属層の最表面には薄層の耐食性に優れた金属層、及び/又は硬度の大きい金属層、すなわち燐含量の多い化学ニッケルメッキ層や電解硬質クロムメッキ層等をつけることは良好に使用できる。

【0112】型表面をフレネルレンズやレンチキュラーレンズ状にする方法は種々考えられるが、(a)メッキで形成された金属層を工作機械でレンズ状に切削及び/又は研磨する方法、(b)断熱層を工作機械でレンズ状に切削し、そのレンズ状表面にメッキを行い、次いでその表面を再び工作機械で切削及び/又は研磨する方法、(c)あらかじめ形成されたレンズのモデルを用い、その表面を電鍍加工で金属層を被覆し、その金属層を剥離してレンズ表面の金属薄層をつくり、それを断熱層に貼り付ける方法、等は良好に使用できる。(a)と(c)の方法でつくられた金型は、断熱層厚みがほぼ一定で、金属層の厚みがレンズ状に変動している。一方、(b)の方法でつくられた金型は、断熱層厚みがレンズ状に変動し、金属層の厚みはほぼ一定になる。本発明では両方の金型が使用できる。断熱層の厚みが変動する場合には、薄肉部分の断熱層の厚みを断熱層の厚みとする。

【0113】本発明に述べる金型で成形されるレンズは、型キャビティの鋭角部が十分に再現され、良好なレンズが得られる。すなわち、従来の金型で型キャビティの鋭角部を有するレンズを成形すると、型キャビティの鋭角部に合成樹脂は十分に入り込めず、角部を十分に再現した良好なレンズを成形するには金型温度を極めて高く設定して成形する必要があった。金型温度を高くすることは成形サイクルタイムが長くなり、生産性を低下させる欠点がある。本発明では成形サイクルタイムの増大を微小にとどめ、角部を良好に再現した良好なレンズが得られる。

【0114】微細な凹凸状表面を有する高度な拡散率をもつ拡散性成形品を得る場合においても、同様な問題があり、型表面の微細凹凸が十分に再現された成形品は従来の金型では成形困難であった。本発明の成形法は、型表面の凹凸が十分に再現された高度な拡散性成形品が得られ、特に透明な合成樹脂を射出成形して、高透過、高拡散板等を成形するには極めて好ましい成形法である。近年、液晶表示装置のバックライトには性能の優れた高



透過、高拡散板が要求されている。すなわち、全光線透過率が大きく、平行光線透過率が小さい高透過、高拡散板が要求されている。従来これらの高透過、高拡散板にはメタクリル樹脂等の透明樹脂に炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の該透明合成樹脂と屈折率が異なる微粉末を分散させて、入射光線を分散させる板が使用されてきた。しかしながら、これら微粉末が入射光線を吸収して十分な高透過、高拡散板を得ることは困難であった。型表面を該型表面に平行な面が極めて少ない、すなわち微細凹凸の凹と凸がとがっている微細凹凸表面にした金型を使用し、本発明に示す成形法で成形すれば、該型表面の微細凹凸表面を十分に再現させた成形品が得られ、入射した光を十分に成形品表面で拡散できる成形品が得られる。この結果、合成樹脂に配合する微粉末の配合量を少なく、あるいは配合しなくても平行光線透過率を十分に小さくした高透過、高拡散板が得られることがわかった。この成形品は、ASTM・D1003で測定した全光線透過率T(%)、拡散光線透過率D(%)、平行光線透過率P(%)の関係が、

$$T = D + P$$

$$P < 0.045T$$

である高透過、高拡散板になり、これは本発明の成形法の好ましい使用法の一つである。

【0115】次に、本発明の成形法の好ましい使用法の別の例を示す。ウエルド部を有する家電、事務機器等の艶消し状外観ハウジング等の成形品、すなわち上記の高度な拡散率を有する高透過、高拡散板とは全く逆の効果が要求される成形品の成形にも本発明は良好に使用できる。この様な成形品を成形する場合、金属層表面あるいは金属層表面の一部が、多段サンドブラスト処理及び／又は多段エッチング処理により形成された艶消し状表面を有する金型が良好に使用できる。更に好ましくは、型表面側の金属層が、その内側金属層に比較して硬度が小さく及び／又はエッチング性が大きくなった、少なくとも2層を有する金属層を有する金型を、多段サンドブラスト処理及び／又は多段エッチング処理して形成した艶消し状表面を有する金型である。特に、金属層の型表面金属層のエッチング速度がその内側金属層のエッチング速度の2倍以上であることが更に好ましく、上記金属層を多段エッチング処理により艶消し状表面にした艶消し状表面を有する金型が良好に使用できる。この艶消し状表面を有する金型を用いることが好ましいことと、その製法については次に更に詳しく説明する。

【0116】従来の一般の金型の型キャビティを構成する型表面を艶消し状にするには、これまで一般にサンドブラスト法により型表面を粗面化する方法が主に用いられている。断熱層被覆金型においても、断熱層表面を粗面化して艶消し状にするにはまずサンドブラスト法が考えられる。断熱層被覆金型の断熱層表面を、あるいは金属層付断熱層被覆金型の金属層をサンドブラスト処理し

て艶消し状にしてゴム強化ポリスチレン等で射出成形を行ったところ、金型表面は均一な艶消し状であるにもかかわらず、成形された合成樹脂射出成形品は均一な艶消し状にならず、更に人の爪等で極めて傷付き易くなることがわかった。すなわち、見苦しいウエルドラインのへこみは無くなるが、射出成形品は容易に傷が付き易くなり、更に成形品の一般部とウエルド部、及び／又は一般部と樹脂流動端部が不均一な艶消し面になりやすいという、不良現象が顕著に現れた成形品になる。本発明はこれ等の艶消し状表面の断熱層被覆金型又は金属層付断熱層被覆金型を使用して成形した成形品に発現する固有の問題を解決する方法を提供するものでもある。すなわち、ウエルドラインの目立ち低減、均一な艶消し面、耐擦傷性の改良等を達成した、優れた外観を有する合成樹脂成形品を、成形サイクルタイムを大幅に長くすることなく経済的に成形する成形法を提供するものでもある。

【0117】上記目的を達成する上で、本発明に用いる金型の金属層は、型表面を構成する金属層が、その内側の金属層に比較して硬度が小さく及び／又はエッチング性が大きくなるような2層以上の金属層を有することが特に好ましい。この金属層が2層以上の場合には、金型キャビティ側の表面金属層の厚みは全金属層の厚みの1/2以上であることが好ましい。金属層を多段サンドブラスト処理により艶消し状にするには、表面金属層のビッカース硬度値がその内側金属層の(ビッカース硬度—50)値より小さいことが好ましい。すなわち、サンドブラスト処理で凹凸化されやすい金属が型表面の金属層を形成することが好ましい。物体の硬度は材質の種類が異なると直接的には数値で比較しにくい、本発明ではビッカース硬度(HV)で比較することにする。ビッカース硬度(HV)とは136度の頂角を有するダイヤモンド角錐を圧子として用い、荷重を生じた厚痕凹みの表面積で割った値で硬度を表現する方法であり、単位は $\text{kg/mm}^2$ で示す。ここに述べるサンドブラスト処理とは、一般の金型表面を艶消し状にするサンドブラスト処理であり、各種粒径、各種形状のカーボラダム、ガラス等の無機物粒子を加圧気体と一緒に金型表面に吹き付けて、型表面を艶消し状にすることであり、多段サンドブラスト処理とは、粒径、形状、材質等が異なる粒子を2度以上サンドブラスト処理することである。角ばった粒子のサンドブラストと球形粒子のサンドブラスト等を組み合わせて行うことが好ましい。本発明の多段サンドブラスト処理は、2度以上、好ましくは3〜6度にわたって異なるサンドブラスト処理をほどこすことである。この場合、3〜6度のサンドブラスト処理のうち総てが異なる処理である必要はない。例えば、A処理、B処理の2種の処理を繰り返して行っても良い。一段のサンドブラスト処理では本発明が求める艶消し表面は得るのは困難である。化学ニッケルメッキ(無電解ニッケルメッキ)の硬度は、含有される燐含量により異なるが、メ

ッキ後の熱処理によっても異なる。ニッケルメッキの熱処理による硬度の変化はISO・DIS・4527等に記載されている。

【0118】本発明に述べる多段エッチングとは、2段以上、好ましくは3～10段、更に好ましくは4～8段にわたって繰り返しエッチング処理を行うことである。一段のエッチング処理では本発明が求める艶消し表面を得るのは困難である。金属層表面を多段エッチング処理で艶消し状にする場合には、型表面側の金属層のエッチング速度がその内側金属層のエッチング速度の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

【0119】金属層が電解ニッケルメッキ、電解銅メッキ、化学ニッケルメッキ等の一般のエッチング液でエッチングできる金属であれば、一般の金属金型のしば化に使用されているエッチング法と同様のエッチング法が使用できる。すなわち、金属層表面を紫外線硬化樹脂を用いて部分的にマスキングし、次いで塩化第2鉄溶液や酸溶液でエッチング処理される。このマスキングとエッチングを繰り返し行い、表面金属層を艶消し状にする。

【0120】金属層がニッケルメッキの場合、燐含量が8重量%以上の化学ニッケルメッキはエッチングされ難く、燐含量がそれより少ない化学ニッケルメッキはエッチングされやすい。本発明において、内側の金属層には耐蝕性に優れた高燐含量ニッケルが好ましく、表面の金属層には燐含量が8重量%未満で3重量%以上のニッケルが好ましい。電解ニッケルメッキでも組成によりエッチング性が異なり、硫黄含有量や燐含有量により異なる。燐含量が大きいと耐蝕性が良くなる。

【0121】本発明に述べる多段サンドブラスト処理、及び/又は多段エッチング処理を行うことには、サンドブラスト処理とエッチング処理を併用して合計2回以上の処理を行うことも含まれることとする。この場合でも合計3回以上の処理を行うことが好ましい。多段エッチング処理と、一段あるいは多段サンドブラスト処理を組み合わせる方法は最も良好に使用できる。

【0122】この金型で成形されるゴム強化ポリスチレン等の合成樹脂射出成形品の艶消し面は、好ましくは鉛筆引っかき試験の2B以下の硬度、好ましくはB以下の硬度で目立つ傷がつかない耐擦傷性を有する良好な微細凹凸表面を有する。更に好ましくは人の爪に対する耐擦傷性を有する。鉛筆引っかき試験はJIS・K5401に準じて測定する。目立つ傷とは肉眼で容易にわかる傷である。

【0123】断熱層被覆金型や金属層付断熱層被覆金型を使用して成形した場合、型表面に未だ固化層が形成されていない状態で型壁面の合成樹脂に型表面を再現させるに必要な圧力を加えることが可能になる。断熱層被覆金型や金属層付断熱層被覆金型の型表面が微細凹凸状の艶消し状であると、固化層が形成されないうちに合成樹

脂は型表面の微細凹凸の凹部の奥まで十分に流れ込み、型表面が十分に再現される。型表面の微細凹凸の凹部が鋭角になっていても、それが十分に再現されることになる。その結果、通常の断熱層被覆金型や金属層付断熱層被覆金型で成形された艶消し状成形品は、その表面の微細凹凸の凸部が鋭角になり、該成形品に人の爪等が接触すると表面凹凸の鋭角部が損傷して傷となりやすくなる。

【0124】これに対して上述のような多段エッチング及び/又は多段サンドブラストを行った金属層付断熱層被覆金型では、金型の最表面金属層の微細凹凸の凹部を鈍角で、微細凹凸の凹部の奥まで合成樹脂が十分に入り込んでも、傷が付き難い凹凸表面の成形品を得るものである。すなわち、金属層表面の微細凹凸の凹部の底が鈍角になった金型をつくるには、多段エッチング及び/又は多段サンドブラストを用いて艶消し状にすることが好ましく、この艶消し状表面有する金型を本発明と組み合わせることが極めて好ましいものである。

【0125】本発明は、射出成形法あるいはブロー成形法に良好に適用できる。

【0126】射出成形では、射出される合成樹脂温度、主金型温度、射出圧力、合成樹脂の型内流動速度等により型表面再現性が異なる。本発明法は、合成樹脂の型内平均流動速度が20～300mm/秒である場合に効果が大きくなり良好に使用できる。更に好ましくは30～200mm/秒の低速射出で良好に成形される。型内流動速度が小さい程、型表面再現性は一般に悪くなり、本発明は型表面再現性が一般に悪い低速射出成形時に効果が大きく、特に良好に使用できる。射出圧縮成形やガスアシスト射出成形等は一般に低速射出成形である。型内平均速度は一般に型キャビティのゲートから流動端部までの樹脂流動距離を合成樹脂の型内流動時間で割ることにより算出でき、本発明においてもこの値を用いる。本発明は低速射出の場合に効果は大きい、低速射出成形に限定するものではなく、一般の高圧射出成形においても使用できる。

【0127】ブロー成形においても、ブローされる合成樹脂温度、主金型温度、ブロー圧力、ブローされるバリソンが型表面に接触してから、ブロー圧力が成形品内面に十分にかかるまでの時間等により型表面再現性が異なる。本発明では、ブローされるバリソンが型表面に接触してから、ブロー圧力が成形品内面に十分にかかるまでの時間が1～10秒であることが好ましく、更に好ましくは2～8秒である。特に本発明では、合成樹脂が型表面に接触後、5秒間は型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上に保たれるため、5秒以内にブロー圧力がかければ十分な型表面再現性が得られる。

【0128】本発明を図面を用いて説明する。

【0129】図1～図27は、型表面温度の変化等を計算により算出した結果を示す。型表面温度の変化は、前

記した通り、「ABAQUS」等のソフトを用いて非定常熱伝導解析で計算できる。

【0130】次に、計算法について更に詳しく述べる。樹脂製品の肉厚に対してニッケル層（金属層）及びポリイミド層（断熱層）の厚みはかなり小さいので、現象を一次元熱伝導問題と考える。定常状態においては支配方程式は、次式で示される。

$$【0131】k(d^2T/dx^2)=0$$

ここで、 $k$ は物質の熱伝導率、 $T$ は温度、 $x$ は位置である。

【0132】また、熱流束はフーリエの法則から次式で示される。

$$【0133】q=-k(dT/dx)$$

ここで、 $q$ は熱流束である。これらの式から有限要素法を用い、連立方程式をマトリクス表示すると次式のようにになる。

$$【0134】[K]\{T\}=\{F\}$$

ここで、 $[K]$ は熱伝導マトリクス、 $\{T\}$ は全体の節点温度ベクトル、 $\{F\}$ は熱流束ベクトルである。熱伝導マトリクス $[K]$ と熱流束ベクトル $\{F\}$ が既知であれば連立方程式を解くことができ、節点温度が求まる。

【0135】実際の計算は、市販されている汎用の構造解析ソフトを用いて行うことができる。ここでは「ABAQUS」を用いて計算を行った。この計算では、合成樹脂と金属層間の境界熱伝達、及び主金型内の熱伝導は影響が極めて小さいとして無視して計算している。

【0136】本発明の成形時の型表面温度変化のCAE計算に用いる熱伝導率と比熱の値は、実測値と各種文献からの値を使用する。すなわち、ポリイミドについては実施例で断熱層として使用するポリイミドの実測値を用いる。ポリスチレンについては熱伝導率は、H. Lobo及びR. Newman著「SPE・ANTEC'90, 862」に報告されている値を使用し、比熱はJ. Brandrup, E. H. Immergut編、John Wiley & Sons発行の「Polymer Handbook」に記載の値を使用する。ポリオキシメチレンについては、橋本壽正著、株式会社ユーテス発行の「高分子の熱拡散率・比熱容量・熱伝導率データハンドブック・1994」に記載の値を使用する。熱伝導率等は厳密には測定時の温度や圧力等の測定条件により異なるが、本発明では温度の影響は考慮するが圧力の影響は考慮しない。重合体の熱伝導率と測定時の圧力の関係については、「成形加工」Vol. 8(2), 92(1996)、SPE, ANTEC'90, 862(1990)、「成形加工」'90, 139(1990)等で報告されているが、測定法により異なり、はっきりしていないので、大気圧時の熱伝導率等を使用することとする。密度については、ポリスチレンは884 kg/m<sup>3</sup>、ポリオキシメチレンは1420 kg/m<sup>3</sup>、ポリイミドは1420 kg/m<sup>3</sup>をそれぞれ使用する。

る。エポキシ樹脂はエポキシ樹脂及びその硬化剤の種類により性能は大きく異なり、更に一般には無機物等の配合物を配合して使用される場合が多く、従って単にエポキシ樹脂と称した場合の、最も一般的な値の熱伝導率、比熱、密度の各値を用いることとし、「機械設計便覧」（第3版、平成4年、丸善株式会社発行）の値をそのまま使用することとする。すなわち、エポキシ樹脂の熱伝導率値は0.3 W/m・K、比熱値は1.1 J/g・K、密度は1850 kg/m<sup>3</sup>を、温度と圧力に関係なく使用する。セラミックス、ニッケル、鋼鉄についての各値は、日本化学会編、「化学便覧・基礎編」（丸善株式会社）から引用する。セラミックスの熱伝導率は2.1 W/(m・K)、比熱は454 J/(kg・K)、密度は5700 kg/m<sup>3</sup>を使用する。

【0137】更に、本発明の型表面温度変化のCAE計算には、成形時の樹脂剪断発熱を考慮していない。図30はゴム強化ポリスチレンの射出成形時の剪断発熱による樹脂温度上昇をCAE計算し、樹脂断面の温度分布を示した図である。CAE計算条件は、樹脂が旭化成工業社製の「ポリスチレン492」、樹脂温度は240℃、金型温度は50℃、金型は鋼鉄製、金型キャビティは厚みは2mm、サイドゲートから流動端部までの流動距離は290mm、金型キャビティの樹脂流動時間が0.4秒（射出速度725mm/秒）と1.0秒（射出速度290mm/秒）である。ゲートからの距離が25mmの位置と、145mmの位置で、樹脂が金型キャビティを充填した直後の樹脂断面の温度分布を図30に示す。射出速度が725mm/秒の高速射出の場合には剪断発熱量は大きく、樹脂の温度上昇は大きい。射出速度が低くなる程発熱量は下がり、射出速度が290mm/秒になると発熱は少なくなる。本発明が特に良好に使用できる、射出速度が20～300mm/秒の低速射出の場合には、剪断発熱の要因は小さくなり、剪断発熱を計算に入れていない。

【0138】図28と図29に本発明に使用する各樹脂の熱伝導率( $\lambda$ )と比熱( $C_p$ )の温度依存性を示し、本発明に述べるCAE計算にはこれらの図に示す熱伝導率と比熱の値を使用する。

【0139】図1、図2及び図3には、鋼鉄からなる主金型の温度を50℃、ゴム強化ポリスチレン（図ではHIPSで示す。）の温度が240℃で射出成形したときの金型表面付近の温度分布の変化の計算値を示している。

【0140】図中の各曲線の数値は加熱された合成樹脂が冷却された金型表面に接触してからの時間（秒）を示している。加熱された合成樹脂は型表面に接触して、急速に冷却される（図1）。主金型の型壁面を断熱層で被覆すると、型表面は加熱された合成樹脂から熱を受けて昇温する。図に示すように、型壁面を0.1mmと0.3mmの断熱層（ポリイミド）で被覆すると（図2及び

図3)、合成樹脂(ゴム強化ポリスチレン)と接触する断熱層表面の温度上昇は大きくなり、温度低下速度も小さくなる。

【0141】図4は、鋼鉄製の主金型の型壁面に各種厚みのポリイミド(図ではPIで示す)を被覆した金型に、加熱された合成樹脂(ゴム強化ポリスチレン)が接触した時の型表面温度の経時変化(計算値)を示す。型壁面に被覆されるポリイミド層が厚くなるに従い、型表面温度の低下は著しく遅くなる。

【0142】図5は、鋼鉄製の主金型の型壁面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の樹脂温度と金型温度で、合成樹脂(ゴム強化ポリスチレン)が接触した時の型表面温度の経時変化(計算値)を示す。合成樹脂温度及び金型温度が低くなると型表面温度も低下する。

【0143】図6は、鋼鉄製の主金型の型壁面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の成形品厚みと金型温度で、合成樹脂(ゴム強化ポリスチレン)が接触した時の型表面温度の経時変化(計算値)を示す。

【0144】図7は、鋼鉄からなる主金型の型壁面にポリイミド層を被覆し、その表面にニッケル層(図ではNiで示す)を被覆した金型と、比較としてポリイミド層のみが被覆された金型を用い、主金型の温度を50℃に設定し、該金型でゴム強化ポリスチレン樹脂の温度が240℃で射出成形した時の、該樹脂が金型最表面に接触してからの型表面の温度(これは樹脂表面とニッケル表面の界面の温度、あるいは樹脂表面とポリイミド表面の界面の温度である)の経時変化を示す。図7はポリイミド層の厚みを0.3mm、ニッケル層の厚みを0.02mmにした場合の樹脂表面温度の経時変化であり、図中で実線はポリイミド層とニッケル層を被覆した場合であり、破線はポリイミド層のみを被覆した場合である。ポリイミドのみを被覆した場合には、樹脂表面温度は時間経過とともに低下するのに対して、ポリイミド層とニッケル層を被覆した場合には、一旦温度が大きく低下した後再び上昇してから次第に低下する。これは表層のニッケルの熱容量が大きいために、合成樹脂の熱がニッケル層に吸収されて低下するものである。従って、ニッケル層の厚みが大きくなる程、一旦低下する温度幅は大きくなり、再び上昇する温度も低くなる。合成樹脂の温度が高いと、最表層の金属層に熱が吸収されてもその熱を十分に供給できる。合成樹脂温度は型表面再現性に著しい影響を与える。

【0145】図8は、ポリイミド層の上に被覆するニッケル層の厚みを種々変化させた場合の型表面温度の経時変化(計算値)を示す。我々は合成樹脂の成形で型表面再現性を良くするには、積分値( $\Delta H$ )及び/又は積分値( $\Delta h$ )が一定以上の値である必要があることを発見した。図8において、ニッケルの厚みが0.05mm

で、合成樹脂の軟化温度が105℃(図中で線1で示す)の場合、斜線で示す面積2が本発明で示す積分値( $\Delta H$ )になる。軟化温度の線1より10℃下に線を引いて、該線と型表面温度曲線で囲まれた面積が積分値( $\Delta h$ )になる。ニッケル層の厚みが0.1mmになると、一旦低下した表面温度が再び上昇する温度は低くなり、射出成形時の型表面再現性が悪くなることが推定できる。ニッケル層の厚みが0.002mmの場合には樹脂表面温度は一旦低下しても急速に回復し、その温度も高いために、射出成形時の型表面再現性は良好である。本発明では、加熱合成樹脂が型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の(型表面温度-合成樹脂の軟化温度)値の積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃以上、及び/又は(型表面温度-(合成樹脂の軟化温度-10℃))値の積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上の成形条件で成形することが必要である。

【0146】この積分値は金型の構成によって異なるが、この他に合成樹脂の種類、成形条件等の要因により異なる。この積分値はこれらの要因が次の方向へ向かう時に大きくなる。

- ・合成樹脂の軟化温度が低くなる
- ・断熱層が厚くなる
- ・金属層が薄くなる
- ・合成樹脂温度が高くなる
- ・金型温度が高くなる
- ・成形品厚みが厚くなる

これらの方向に向ければ積分値は大きくなるが、成形される合成樹脂及び成形後の成形品性能、成形サイクルタイム等の観点から選択できる幅は限定されており、その限定された範囲で積分値の大きい範囲を選択する。

【0147】本発明の積分値はこれらの要因を総合して、型表面再現性との関係を示すものである。

【0148】図9～図26は、鋼鉄製の主金型の型表面に、断熱層(ポリイミド(図中ではPIで示す。))又はエポキシ樹脂)厚み、その表面のニッケル層厚みを種々変化させて被覆し、更に成形品厚み、合成樹脂温度、主金型温度を種々変化させて成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフと、各場合について、合成樹脂の軟化温度と、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の(型表面温度-合成樹脂軟化温度)値の積分値 $\Delta H$ (秒・℃)(計算値)との関係を示すグラフである。これらの各図では、各合成樹脂の軟化温度の積分値が本発明に述べる積分値( $\Delta H$ )であり、軟化温度より10℃低い温度の積分値が本発明に述べる積分値( $\Delta h$ )に相当する。個々の条件を表4及び表5にまとめて示し、図中の番号は表4及び表5の中に示す番号に相当する。

【0149】

【表4】

NQ	樹脂の種類	成形品厚み [mm]	PI厚み [mm]	Ni厚み [mm]	樹脂温度 [℃]	金型温度 [℃]
1	HIPS	2	0.1	0.01	210	30
2	HIPS	2	0.1	0.02	210	30
3	HIPS	2	0.2	0.01	210	30
4	HIPS	2	0.2	0.02	210	30
5	HIPS	2	0.1	0.01	240	30
6	HIPS	2	0.1	0.02	240	30
7	HIPS	2	0.2	0.01	240	30
8	HIPS	2	0.2	0.02	240	30
9	HIPS	2	0.1	0.01	270	30
10	HIPS	2	0.1	0.02	270	30
11	HIPS	2	0.2	0.01	270	30
12	HIPS	2	0.2	0.02	270	30
13	HIPS	2	0.1	0.01	240	40
14	HIPS	2	0.1	0.01	240	50
15	HIPS	2	0.1	0.02	240	40
16	HIPS	2	0.1	0.02	240	50
17	HIPS	2	0.1	0.02	240	70
18	HIPS	2	0.2	0.01	240	50
19	HIPS	2	0.2	0.02	240	50
20	HIPS	2	0.2	0.03	240	80
21	HIPS	2	0.2	0.02	280	50
22	HIPS	2	0.1	0.03	240	50
23	HIPS	2	0.2	0.03	240	50
24	HIPS	2	0.2	0.05	240	50
25	HIPS	2	0.3	0.01	240	50
26	HIPS	2	0.3	0.02	240	50
27	HIPS	2	0.3	0.03	240	50
28	HIPS	2	0.3	0.05	240	50
29	HIPS	2	0.3	0.1	240	50
30	HIPS	2	0.5	0.03	240	50

【0150】

【表5】

NO.	樹脂の種類	成形品厚み [mm]	PI厚み [mm]	RI厚み [mm]	樹脂温度 [℃]	金型温度 [℃]
31	HIPS	2	0.1	0.05	240	30
32	HIPS	2	0.1	0.05	270	30
33	HIPS	2	0.2	0.05	240	30
34	HIPS	2	0.2	0.05	270	30
35	HIPS	2	0.1	0.03	240	70
36	HIPS	2	0.2	0.02	240	70
37	HIPS	2	0.2	0.03	240	70
38	HIPS	3	0.2	0.02	240	50
39	HIPS	4	0.2	0.02	240	50
40	HIPS	5	0.2	0.02	240	50
41	POM	2	0.2	0.01	200	60
42	POM	2	0.2	0.02	200	60
43	POM	2	0.2	0.04	200	60
44	POK	2	0.3	0.02	200	60
45	POK	2	0.4	0.02	200	60
46	HIPS	2	0.5	0.08	240	70
47	HIPS	2	0.5	0.03	270	50
48	HIPS	3	0.5	0.08	270	70
49	HIPS	2	—	—	240	50
50	HIPS	2	0.1	—	240	50
51	HIPS	2	0.2	—	210	30
52	HIPS	2	0.2	—	210	50
53	HIPS	2	0.2	—	240	30
54	HIPS	2	0.2	—	240	50
55	HIPS	2	0.2	—	270	30
56	HIPS	2	0.2	—	270	50
57	HIPS	2	0.3	—	240	50
58	HIPS	2	1.0	—	240	50
59	HIPS	2	0.3	0.002	240	50
60	HIPS	2	0.3	0.005	240	50
61	HIPS	3	0.2	0.02	240	30
62	HIPS	4	0.2	0.02	240	30
63	HIPS	2	0.5	—	240	50
64	HIPS	2	セラミクス0.3	—	240	50
65	HIPS	2	セラミクス0.3	—	240	35
66	HIPS	3	エポキシ 0.3	0.03	200	40

【0151】図9～図22は断熱層がPI、合成樹脂がゴム強化ポリスチレン（以後HIPSと略称）についての計算値であり、図23～図24は断熱層がPI、合成樹脂が結晶化潜熱を有するポリアセタール（POMと略称する。）についての計算値であり、図25は断熱層がセラミック（ $ZrO_2/Y_2O_3$ ）、合成樹脂がHIPSについての計算値であり、図26は断熱層がエポキシ樹脂、合成樹脂がHIPSについての計算値である。

【0152】これらの図から種々の層構成の金型、種々の成形条件で成形時の積分値がわかる。すなわち、本発明に示す積分値の計算にはコンピューターを用いた計算が必要になるが、図4～図26に示す各種データから該積分値の概略の値は容易に読み取れる。

【0153】図では、断熱層としてポリイミド及びエポキシ樹脂、金属層としてニッケル層を用いて示したが、断熱材として他の耐熱性重合体、金属としてニッケル以外のクロム等の他金属を使用した場合も、図4～図26に示すデータから推測できる。

【0154】図18～図21に合成樹脂の温度を変化させた時の型表面温度の変化と、積分値の変化を示す。合

成樹脂温度を高くすると積分値は著しく大きくなる。すなわち、断熱層と金属層は合成樹脂より熱を供給されて昇温し、その昇温する温度と時間が積分値を大きくし、成形品の型表面再現性を良くする。このことは、断熱層被覆のない一般の金属金型とは著しく異なることである。すなわち、一般の金属金型では、図1に示すように、合成樹脂が冷却された金型表面に接すると、直ちに合成樹脂表面層は冷却されて金型温度と同一温度になる。合成樹脂温度を高くしても同じであり、合成樹脂温度を上げる効果はない。一般金型で合成樹脂温度を高くして成形すると、合成樹脂の粘度が低下して、射出圧力の伝達が成形品端部にまで伝達される効果で成形品の型表面再現性を若干良くすることはあるが、本発明に示すように型表面温度を一定時間上昇させ、積分値（ $\Delta H$ ）、積分値（ $\Delta h$ ）を増大させることにより、型表面再現性を著しく良くすることはない。本発明では合成樹脂温度を高くして成形することは、積分値を著しく増大させる効果があり、この点が一般金型を使用する場合と全く異なる。

【0155】本発明では成形条件によりその効果は著し

く異なり、少なくとも合成樹脂の温度と主金型温度を指定することが必要である。特に樹脂温度の効果は大きく、本発明ではこの要因を含むパラメーターである積分値( $\Delta H$ )、( $\Delta h$ )を導入し、公知文献との差異を明らかにした。

【0156】図25は断熱材として、セラミックスを使用した場合とエポキシ樹脂を使用した場合について示す。断熱材としてセラミックが紹介されているが、しかしセラミックは耐熱性重合体より熱伝導率がかなり大きく、断熱材としてセラミックスを使用した場合には、図25に示す様に型表面温度は急速に低下し、積分値は極めて小さく、本発明ではセラミックスは使用できない。

【0157】図26は、断熱層厚みが0.5mm以上になると、本発明の条件の、型表面温度が合成樹脂が型表面に接触後、5秒以内に合成樹脂温度の軟化温度以下に低下することを満たし難くなることを示す。

【0158】図27は本発明の成形法の型表面温度の変化と、引例の公知文献USP5388803の図6に示されている型表面温度の変化を対比して示す。引例では合成樹脂が型表面に接触後、約20秒で型表面温度は合成樹脂のガラス転移温度以下になるが、本発明では5秒以内にガラス転移温度以下になる。本発明では型表面温度が、5秒後に合成樹脂の軟化温度以下に低下することにより、成形サイクルタイムを短くし、経済性に優れた成形法を提供する。

【0159】図31はゴム強化ポリスチレン(「スタイロン495」旭化成工業社製)を使用して、樹脂温度を変化させて射出成形した場合の成形品 光沢度を示す。本発明で使用する光沢度はJIS-K7105、反射角度60度で測定する。この光沢度は屈折率1.567のガラス表面の鏡面光沢度を100%とした光沢度であり、従って合成樹脂成形品の光沢度が100%を超えることもある。以後光沢度はこの測定法により測定する。断熱層がない一般金型で成形した場合に比較して、断熱層被覆金型で成形した場合には樹脂温度により成形品光沢度は大きく変化する。

【0160】図32はゴム強化ポリスチレン(「スタイロン495」旭化成工業社製)を使用した場合の積分値( $\Delta H$ )と成形品光沢度の関係を示す。射出成形品の光沢度は、射出成形速度により異なり、射出速度が小さい程光沢度は低くなる。射出速度が低い程本発明の効果は顕著に現れ、良好に使用できる。本発明では型キャビティ内の合成樹脂流動速度が20~300mm/秒、好ましくは30~200mm/秒で成形される。図32の光沢度は50mm/秒で射出成形された値である。図32の射出成形品の例で示す様に、本発明では積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃以上になると型表面再現性が良く、成形品光沢度は良くなり、積分値( $\Delta H$ )が5秒・℃になれば更に光沢度は良くなり、積分値( $\Delta H$ )が7秒・℃以上になれば光沢度はほぼ100%に近くなる。

【0161】図33は同様にゴム強化ポリスチレン(「スタイロン495」旭化成工業社製)を使用して射出成形した場合の積分値( $\Delta h$ )と射出成形品の光沢度の関係を示す。積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上になると型表面再現性が良く、成形品光沢が良くなり、積分値( $\Delta h$ )が12秒・℃以上になれば更に光沢度は良くなり、積分値( $\Delta h$ )が15秒・℃以上になれば光沢度はほぼ100%に近くなる。

【0162】本発明は、図に示すゴム強化ポリスチレンでは光沢度が80%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上の高光沢度成形品を得ることを一つの目的にしている。成形品への塗装を無くし、外観が要求される用途に使用するにはこの程度の外観が要求される。勿論、積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃未満、あるいは積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上でなくてもそれ相応に光沢度は改善されるが、高光沢度成形品で、且つ、ウエルドラインの目立ちが極めて小さい成形品を得るには積分値( $\Delta H$ )が2秒・℃以上、及び/又は積分値( $\Delta h$ )が10秒・℃以上が必要である。我々は成形品光沢度を本発明に示す積分値( $\Delta H$ )及び/又は積分値( $\Delta h$ )で整理できることを発見し本発明に至った。断熱層厚みを厚くして行けば良好な外観の成形品が得られるが、しかし、断熱層厚みを厚くすることは成形サイクルタイムを長くし、成形効率の面から不適である。本発明では外観改良と成形サイクルタイムを両立させることも目的の一つである。

【0163】図34は断熱層を被覆していない通常の金属金型を使用し、型キャビティを構成する型表面を鏡面状にして、ゴム強化ポリスチレン(「スタイロン495」旭化成工業社製、ピカット軟化温度 105℃)を射出成形した場合の、金型温度と成形品の光沢度の関係を示す。成形時の型表面再現性は成形品の光沢度でわかる。型表面再現性、すなわち成形品光沢度は合成樹脂の射出速度(合成樹脂の型内流動速度)により異なるが、金型温度が(合成樹脂軟化温度-10℃)になると、射出速度に関係なくほぼ一定になる。金型温度が高くなれば、それ相応に成形品の光沢度は良くなるが、光沢度を100%近くにするまでもって行くには、金型温度を成形する合成樹脂の軟化温度近くまで上げる必要がある。しかし、図34でわかる様に、合成樹脂軟化温度の105℃から10℃減じた温度の95℃まで金型温度を上げれば、成形品光沢度はかなり良くなり、クラスA表面と言える光沢度95%近くまでになる。積分値( $\Delta H$ )が小さくても、積分値( $\Delta h$ )が著しく大きければ、同様に型表面再現性は良くなる。(積分値( $\Delta h$ )/積分値( $\Delta H$ ))比は断熱層が厚くなると大きくなる傾向にある。従って、積分値( $\Delta H$ )と積分値( $\Delta h$ )の両方で型表面再現性を整理することが、現実の結果を良好に整理できることを発見した。我々がこの2種の積分値をパラメーターに選定している理由はこのことにある。ここ

に述べる光沢度の数値はあくまでも相対的なものであり、元来外觀が極めて悪い合成樹脂、あるいは元来外觀が良くならない合成樹脂では、高光沢度の数値も相対的に低く、従来の一般金型を使用した成形品と比較して顕著に外觀が改良されていれば、本発明に述べる高光沢度成形品である。

【0164】図35は本発明に述べる金型の断熱層と金属層の界面が微細凹凸状になって密着している状態を示す。断熱層と金属層の密着力も大きいことが好ましく、断熱層と金属層がその界面で交互に入り合ってアンカー効果により密着力が増大していることが好ましい。好ましい微細凹凸度は基準長さ80 $\mu$ mで金属層と断熱層の界面の凹凸の高い方から5番目までの山頂の標高の平均と深い方から5番目までの谷底の標高の平均との差が0.5~10 $\mu$ mである。ここに述べる凹凸は交互に複雑に入り合ってアンカー効果が働く形状であって単純な凹凸ではないので、標高は各凹凸の最も深く入り込んでいる位置を選択することとする。

【0165】図36、図37は本発明の成形法がレンチキュラーレンズやフレネルレンズ等を成形するに適していることを示す。図36は従来のフレネルレンズ金型で、通常の成形条件で射出成形した状態を示す。図36に於いて、金属金型3の型表面には凸の角部5と凹の角部6があり、射出された合成樹脂4は一般に凹の角部6の隅7に十分に入り込めず、角部が十分に再現されたレンズは得られない。

【0166】図37は本発明法で成形するフレネルレンズ金型を示す。図37に於いて、主金型8の型壁面に断熱層9があり、更にその表面にフレネルレンズ状の金属層10がある。一般のフレネルレンズ金型で型表面再現性が特に悪いのは、図に示す様に、凹の角部6であり、断熱層9の効果は凹の角部6の型表面再現性を良くすることにある。従って、本発明に於いて、フレネルレンズやレンチキュラーレンズを成形する金型では、金属層の厚みとして薄肉部の厚み12を用いる。該金属層厚み12は断熱層厚み11の1/3以下、好ましくは1/5以下で、0.001~0.1mmであり、且つ該金属層は断熱層に密着している必要がある。

【0167】本発明は、金属層表面あるいは金属層表面の一部が、多段サンドブラスト処理及び／又は多段エッチング処理により形成された艶消し状表面を有する金型を用いて成形する、耐傷つき性に優れた微細凹凸状艶消し状表面をもつ成形品の成形法である。

【0168】図38は本発明の成形法でつくられた耐傷つき性に優れた艶消し状成形品(38-1)と、従来法で成形された傷つきやすい艶消し状成形品(38-2)の断面を示す。(38-1)に示す本発明法で成形される成形品は、合成樹脂成形品13の微細凹凸表面の凹部の先15は鋭角であるが、凸部の先14は丸くなっており(鈍角となっており)、傷がつきにくくなっている。

これに対し、(38-2)で示す従来の成形品は凹凸の凸部の先16も凹部の先15も共に鋭角であり、人の爪等で成形品表面をこすった場合に凸部の先16は容易に削りとられ、傷がつきやすい。本発明による成形品は凸部の先が鋭角になっている割合が少なく、従って人の爪等で傷がつき難くなっている。

【0169】図39に示す射出成形品の例について説明する。図39に於いて、ゲート17から射出された合成樹脂は、穴部18をまわって流動し、ウエルド部で合体し、ウエルドライン19を形成する。図39に於いて、型表面に断熱層と更にその表面に微細凹凸表面を有する金属層を被覆した金型で射出成形すると、成形品表面には金属層の微細凹凸表面が転写される。しかし、一般に艶消し化に使用されるサンドブラスト法で微細凹凸化した断熱層被覆金型で射出成形すると、成形品8のウエルド部から樹脂流動端部にかけての領域(以後、図面を使用した説明ではウエルド部21と略称する)の微細凹凸度は大きくなり、黒着色樹脂で成形すると、ウエルド部21は黒っぽくなり、一般部22は白っぽくなり、本発明に述べる均一な光沢度の成形品にはなり難い。この原因は次の様に推定している。その原因を図40と図41で説明する。

【0170】図39に示す成形品の射出成形で、ウエルド部21と一般部22の型壁面にかかる圧力をモデル的に図40に示す。図40に於いて、成形品の一般部22にかかる圧力は曲線23となり、ウエルド部21にかかる圧力は曲線24となる。曲線25はゲート部にかかる圧力である。すなわち、一般部22にかかる圧力は射出時間の経過に応じて徐々に上昇するのに対し、ウエルド部21にかかる圧力は合成樹脂が型表面に接触すると同時に高圧力がかかる。図8に示す様に、加熱された合成樹脂が断熱層の型表面に接して断熱層被覆表面を加熱し、そして直ちに冷却が始まる。図8のNiが0.05mm被覆された金型では型表面は1.5秒後には105℃以下に低下する。型表面をより良く再現するには加熱された合成樹脂が型表面に接すると同時に樹脂に高圧力がかかること、すなわち、型表面と合成樹脂の表層部が高温度である間に樹脂に高圧力がかかることが好ましい。図40に示す様に、ウエルド部は合成樹脂が型表面に接すると同時に樹脂に高圧力がかかり、型表面の微細凹凸がより正確に再現される。

【0171】図41でこの経過をモデル的に説明する。41-1において、型表面は、断熱層26の表面に設けられた、微細凹凸形状の金属層27よりなる。表面の微細凹凸には鋭角の凹部28がある。この金型で射出成形を行うと成形品の一般部では合成樹脂29が型壁面に接触してから徐々に樹脂圧力が上昇するため、圧力上昇中に型壁面と樹脂の表層部が冷却し、型壁面の微細凹凸の奥まで入り込めず、充填されない部分30が発生する(41-2)。これに対して、成形品のウエルド部では



合成樹脂29が型壁面に接触すると同時に樹脂圧力が上昇するため、合成樹脂は型の微細凹凸の奥まで入り込める(41-3)。この結果、ウエルド部21では一般部22に比較して成形品の表面凹凸度がより大きくなり、黒着色合成樹脂ではウエルド部が黒っぽくなり、均一な艶消し状態にならない。

【0172】この様な現象は断熱層被覆金型や金属層付断熱層被覆金型で艶消し状成形品を射出成形した場合に顕著に現れる。本発明はこの不良現象を改良した成形品の成形法をも提供する。成形品のウエルド部と一般部の表面凹凸を均一にするためには、断熱層表面の微細凹凸を適度な凹凸形状にする必要がある。本発明を図39に示す単純な形状の成形品で説明したが、弱電機器のハウジング等は多点ゲートで成形される複雑な形状をしており、この様な複雑な形状の成形品では一般部とウエルド部の艶消し度の差の他に、ウエルドラインをはさんで左右で艶消し度に差が生ずる場合が多い。ウエルドラインをはさんで左右に差が生ずるのは、左右の樹脂の流動速度に差がある場合である。流動速度が速い側の樹脂は型壁面に接触してから速く樹脂圧力がかかり、遅い側の樹脂は型壁面に接触してから遅く樹脂圧力がかかり、左右で型表面再現性に差が生じやすい。本発明はこの様な場合に特に有効である。

【0173】図42、図43、図44及び図45に本発明法に使用する金型の製法の好ましい例を示す。図42に於いて、金属からなる主金型32の表面には0.05~2.0mm厚みの断熱層26があり、その上に密着力を強くするための薄肉金属層が付けられ、更にその表面に2層の金属層33、34が被覆されている。この断熱層と金属層の密着力を強くするための薄肉金属層は金属層33、34に比較して大幅に薄肉であるため、図42~45では省略している。金属層33、34を含めた全金属層の厚みの合計は断熱層26の厚みの1/3以下で、且つ0.01~0.5mmである。断熱層と金属層の密着力を強くするための薄肉金属層の上に付けられる金属層は2層からなり、表面金属層34の厚みは全金属層の厚みの1/2以上であることが好ましく、更に好ましくは2/3以上である。内側の金属層33の好ましい厚みは0.002~0.1mmであり、更に好ましくは0.003~0.05mmである。表面側の金属層22のエッチング速度はその内側の金属層33の2倍以上、好ましくは3倍以上、更に好ましくは5倍以上である。この金型をエッチング処理して、主に表面側の金属層2を選択的にエッチング処理することにより(42-2)に示すような金型を得る。

【0174】図43と図44にエッチング処理により、金型の表面側の金属層を本発明が求める艶消し状にする方法を更に詳しく示す。図43に於いて、金属からなる主金型32の型キャビティを構成する型壁面を断熱層26で被覆する(43-1)。次いで、該断熱層26の表

面に薄肉金属層(図では省略している)、2層の金属層35、36を被覆する(43-2)。金属層は表面金属層36のエッチング速度が内側金属層35エッチング速度の2倍以上であることが好ましく、更に好ましくは3倍以上、最も好ましくは5倍以上である。該金属層36の表面に感光性樹脂37を被覆する(43-3)。次いで、マスクシート38でマスキングを行い、紫外線照射を行い、照射された部分の感光性樹脂を硬化する(43-4)。次いで、硬化されなかった部分の感光性樹脂を洗浄して取り去り、パターン状の硬化樹脂39を残す(43-5)。次いで、エッチング処理で硬化樹脂39が被覆していない部分の金属層を溶解し、凹凸状表面の金属層36を有する型表面とする(43-6)。更に感光性樹脂の被覆(43-3)からエッチング(43-6)まで繰り返す。

【0175】多段エッチングの2段め以降のエッチング工程を図44に示す。図44において、第1段めのエッチングで凹凸化された表面金属層26(44-1)に感光性樹脂37を被覆し(44-2)、その表面にパターンマスキングをして露光、現像、洗浄をした後(44-3)、エッチングをして更なる凹凸化を行い(44-4)、更に(44-2)から(44-4)の工程を繰り返して本発明が求める金型(44-5)を得る。エッチングは耐エッチング性に優れた内側金属層35にぶつかってそこでエッチング速度は遅くなり、金属層の凹部の底は丸くなり、鋭角の凹部は形成されない。(44-5)に示す金型を用いて射出成形することにより、図(38-1)に示す本発明が求める耐傷つき性に優れた成形品が得られる。

【0176】図43と図44では感光性樹脂を型表面全面に塗布し、マスキングフィルムでカバーして露光する方法を示したが、図45は更に優れた方法を示す。図45において、感光性樹脂を金属層表面に振りかけるように間隔をあけて細かく塗布し、それを紫外線照射して硬化し(45-1)、次いでエッチング処理により表面金属層36を凹凸化する(45-2)。この感光性樹脂の振りかけ塗布、紫外線照射(45-3)と、エッチング処理(45-4)を繰り返し、更にこの工程を数回繰り返して本発明が求める艶消し状表面金型を得る(45-5)。本発明では感光性樹脂塗布からエッチングまでの工程を好ましくは3~10回、更に好ましくは4~8回繰り返して、好ましい形状の微細凹凸表面とする。本発明の多段エッチング処理で得られた微細凹凸状の艶消し表面金型表面に、更に該微細凹凸形状を大幅に変化させない程度の薄肉の耐蝕性金属層をつけることは、射出成形中の耐久性向上に有効であり、本発明に含まれる。

【0177】

【実施例】次の主金型、断熱層、金属層及び合成樹脂を使用する。

【0178】主金型：鋼鉄(S55C)製の射出成形用

の金型である。該金型の熱膨張係数は $1.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ である。図39に示す成形品20の型キャビティを有する。成形品サイズは $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ で厚みは $2\text{mm}$ であり、中央に $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の穴4が開いている。ゲート17は、図39に示す様に、サイドゲートであり、成形品20にはウエルドライン19が発生する。型壁面は鏡面状である。この主金型の型キャビティを形成する入れ子を19個用意し、各入れ子の型キャビティを形成する表面には硬質クロムメッキを行う。

【0179】断熱層A：主金型の入れ子表面をプライマー処理する。プライマーとしてはCO基含量が多いポリイミド前駆体溶液を薄層に塗布し、加熱してポリイミド薄層を形成してプライマーとする。その上に、ポリイミドワニス（「トレニス#3000」東レ社製）を塗布し、 $160^{\circ}\text{C}$ で加熱し、次いでこの塗布、加熱を繰り返して所定の厚みにし、次いで $290^{\circ}\text{C}$ に加熱して100%イミド化し、所定厚みのポリイミド層を形成する。ポリイミド層の主金型への密着力は $1\text{kg}/10\text{mm}$ である。

【0180】断熱層B：主金型の入れ子表面をプライマー処理する。プライマーとしてはCO基含量が多いポリイミド前駆体溶液を薄層に塗布し、加熱してポリイミド薄層を形成してプライマーとする。その上に、ポリイミドワニス（「トレニス#3000」東レ社製）を塗布し、 $160^{\circ}\text{C}$ で加熱し、次いでこの塗布、加熱を繰り返して所定の厚みにし、最後に平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の酸化チタン微粉末を固形分比で20重量%配合して十分に混練した配合ポリイミドワニスの薄層を断熱層の最表面に塗布して被覆し、次いで $290^{\circ}\text{C}$ に加熱して100%イミド化し、最表面 $10\mu\text{m}$ 厚の配合ポリイミド層を有する所定厚みのポリイミド層を形成する。ポリイミド層の主金型への密着力は $1\text{kg}/10\text{mm}$ である。

【0181】金属層A：断熱層表面をクロム酸を含む強酸溶液でエッチング処理を行い、次いで、中和→感受性処理→活性化処理の順に処理し、次いで次亜燐酸ソーダを還元剤とし、 $35^{\circ}\text{C}$ の低温、弱アルカリ状態、低速度で化学ニッケルメッキを行うことによって得られる、燐含量が3~4重量%の化学ニッケルメッキ層。

【0182】金属層B：次亜燐酸ソーダを還元剤とし、 $60^{\circ}\text{C}$ 、酸性状態で化学ニッケルメッキを行うことによって得られる、燐含量が6~7重量%の化学ニッケルメッキ層。

【0183】金属層C：硫黄含有量が0.005重量%の電解ニッケルメッキ層。

【0184】上記の各ニッケルメッキ層の熱膨張係数は、いずれもほぼ $1.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ である。

【0185】金属層D：硬質クロムメッキ層。このメッキの表面硬度はHV1000である。

【0186】射出成形する合成樹脂：

(a)：ゴム強化ポリスチレン（「スタイロン495」旭化成工業社製）、ガラス転移温度は $105^{\circ}\text{C}$ 。

【0187】(b)：ガラス繊維30重量%配合スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂（「スタイラック-ASGF-R160T」旭化成工業社製）。ベース樹脂のビカット軟化温度は $110^{\circ}\text{C}$ 。合成樹脂中のガラス繊維はE-ガラスであり、その硬度はHV6.40である。

【0188】(c)：スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂（「スタイラック-AS-767」旭化成工業社製）。ビカット軟化温度  $110^{\circ}\text{C}$ 。

【0189】射出成形条件：表6に示す。金型内の樹脂流動速度は指定のない時は $50\text{mm}/\text{sec}$ である。

【0190】光沢度の測定法：JIS-K7105、反射角度 $60^{\circ}$ 。

【0191】実施例1~7及び比較例1~7

断熱層Bを被覆した主金型の断熱層表面に、 $0.0005\text{mm}$ 厚の金属層Aを被覆し、その表面に金属層Cを被覆し、その表面を研磨して鏡面状とし、表6に示すポリイミド(PI)とニッケル(Ni)の各厚みを有する金属層付断熱層被覆金型を用意した。金属層と断熱層の密着力、及び断熱層と主金型の密着力はいずれも $0.5\text{kg}/10\text{mm}$ 以上であった。この金型を用いて表6に示す各成形条件で合成樹脂(a)の射出成形を行った。各成形条件の積分値と成形品の光沢度を表6に示す。

【0192】実施例1~7の積分値( $\Delta H$ )は $2\text{秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上、及び/又は積分値( $\Delta h$ )は $10\text{秒} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上であった。更に型表面に接触して5秒後の型表面温度は、いずれの実施例においても(合成樹脂の軟化温度 $-20^{\circ}\text{C}$ )以下に低下していた。実施例1~7の各成形品光沢度は高く、ウエルドラインの目立ちもなく、外観に優れた成形品であり、クラスA表面といえる外観であった。実施例3の金型で1万回の射出成形を行っても断熱層や金属層の剝離は発生しなかった。実施例3の断熱層と金属層の接着界面の断面図を図35に示す。金属層と断面層は微細凹凸界面で密着しており、アンカー効果が働いていることが分かる。

【0193】

【表6】

	金型		成形条件		積分値			成形品 光沢度 %
	PI mm	Ni mm	樹脂温度 ℃	金型温度 ℃	条件表 No.	$\Delta H$ ℃·sec.	$\Delta h$ ℃·sec.	
実施例 1	0.2	0.01	240	30	7	4	9.1	98
実施例 2	0.2	0.02	240	30	8	2.8	7.7	96
実施例 3	0.1	0.01	270	30	9	2.3	4	85
実施例 4	0.2	0.01	270	30	11	10.6	17.8	103
実施例 5	0.2	0.02	270	30	12	8.3	16	101
実施例 6	0.1	0.01	240	50	14	2.3	4.6	95
実施例 7	0.2	0.03	240	50	23	7.2	17	103
比較例 1	0.1	0.01	210	30	1	-	0.5	25
比較例 2	0.1	0.02	210	30	2	-	0.2	23
比較例 3	0.2	0.01	210	30	3	0.6	3.4	46
比較例 4	0.2	0.02	210	30	4	-	2	43
比較例 5	0.1	0.01	240	30	5	0.9	2	65
比較例 6	0.1	0.02	240	30	6	0.3	1.3	48
比較例 7	0.1	0.02	270	30	10	1.4	3.4	68

## 【0194】実施例8

実施例7に示す金型の最表面金属層Cを、エッチング加工により、凹部の深さ0.02mmの革しぼ状のパターンしぼにした。この金属層表面はパターンしぼの凸部が鏡面であり、凹部が艶消し面である。この金型を用いて実施例7と同様に射出成形を行ない、ウエルドラインの目立ちが少ない、外観に優れたパターンしぼ状表面の成形品が得られた。この革しぼ状の金属層表面の凸部の積分値( $\Delta H$ )は実施例7と同じく7.2秒・℃、積分値( $\Delta h$ )は17秒・℃であった。合成樹脂が型表面に接触して5秒後の型表面温度は、(合成樹脂の軟化温度-20℃)以下に低下していた。

## 【0195】実施例9

0.3mmの断熱層Bを被覆した主金型の断熱層表面に、0.5 $\mu$ m厚の金属層Aを被覆し、その表面に10 $\mu$ mの金属層Bを被覆し、表面研磨して鏡面状にした後、更に10 $\mu$ mの金属層Dを被覆した金属層付断熱層被覆金型を用いた。金属層と断熱層の密着力、及び断熱層と主金型の密着力はいずれも0.5kg/10mm以上であった。合成樹脂(b)を樹脂温度240℃、主金型温度50℃で射出成形を行った。加熱合成樹脂が型表面に接触後、型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の(表面温度-合成樹脂の軟化温度)値の積分値( $\Delta H$ )は5秒・℃以上であった。型表面は合成樹脂の1000回の射出成形で傷がつくことはなく、成形品の型表面再現性も良好で、高光沢でウエルドラインの目立ちが少ない成形品が得られた。合成樹脂が型表面に接触して5秒後の型表面温度は、(合成樹脂の軟化温度-20℃)以下に低下していた。

## 【0196】比較例8

主金型に0.3mmの断熱層Aを被覆し、表面研磨して鏡面状にした断熱層被覆金型を用いた。合成樹脂(c)、(b)の順序で射出成形した。成形は樹脂温度

240℃、主金型温度50℃で行った。合成樹脂(c)の1000回の射出成形では断熱層表面に傷はつかないが、合成樹脂(b)の射出成形では、断熱層表面は100回の成形で、光沢度が20%以下になる程の傷がついた。

## 【0197】実施例10

0.2mmの断熱層Bを被覆した主金型の断熱層表面に、0.0005mm厚の金属層Aを被覆し、その表面に0.01mmの金属層Bを被覆し、その表面に0.03mmの厚みの金属層Cを被覆した。この金型を用いて図45に示す6段の多段エッチング処理で艶消し状表面の金型を得た。得られた金型で合成樹脂(a)の射出成形を行った。射出成形は樹脂温度240℃、金型温度40℃で行った。射出成形品のウエルドラインの目立ちは無く、一般部とウエルド部は均一な艶消し面であり、その光沢度は20%以下であり、鉛筆引っ掻き試験の2B硬度で目立つ傷はつかなかった。射出成形品の表面の凹凸形状を図46に示す。凹凸形状は東京精密社製の表面粗さ形状測定器「サーフコム570A」で測定した。射出成形品表面の凹凸形状は表面に飛び出している鋭角凸部が少なく、傷つき難い表面形状であった。

## 【0198】

【発明の効果】本発明の成形法によって合成樹脂の射出成形やブロー成形を行うことにより、外観良好な成形品を得ることができる。従来ウエルドラインが多数発生し、塗装等の後加工を必要としてきた弱電機器や事務機器のハウジング等の各種射出成形品を、本発明成形法にて成形することにより型表面再現性を良くし、ウエルドラインの目立ちを少なくし、塗装等の後加工を省略することができ、経済的に有効である。塗装を省略することにより、合成樹脂のリサイクルが容易になり、塗装時に大気中に飛散する有機溶剤がなくなり、環境保全に貢献できる。

【0199】また、結晶性合成樹脂を本発明の成形法で成形することにより、成形品表面の直近まで結晶化した成形品を経済的に得ることができる。表面近くまで結晶化した成形品は表面硬度、耐摩耗性、メッキ性等に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】鋼鉄製の主金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面付近の合成樹脂の温度分布変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図2】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.1mmのポリイミドを被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面付近の合成樹脂及び耐熱性樹脂の温度分布変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図3】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.5mmのポリイミドを被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面付近の合成樹脂及び耐熱性樹脂の温度分布変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図4】鋼鉄製の主金型の型壁面に各種厚みのポリイミドを被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図5】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の樹脂温度と金型温度で合成樹脂が接触した時の型表面温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図6】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.2mm厚のポリイミドを被覆した金型に、各種の成形品厚みと金型温度で合成樹脂が接触した時の型表面温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図7】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.3mmのポリイミドを被覆し、更にその表面に0.02mmのニッケルを被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面（樹脂表面と金型表面の界面）の温度変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図8】鋼鉄製の主金型の型壁面に0.3mmのポリイミドを被覆し、更にその表面に厚みを種々変化したニッケル層を被覆した金型に、加熱された合成樹脂が接触した時の型表面（樹脂表面と金型表面の界面）温度の経時変化（計算値）を示すグラフ図である。

【図9】合成樹脂温度240℃、主金型温度50℃、ニッケル層厚み0.03mmで、ポリイミド層厚みを0.1mm、0.2mm、0.3mm、0.5mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図10】合成樹脂温度240℃と270℃、主金型温度30℃、ニッケル層厚み0.05mmで、ポリイミド層厚みを0.1mm、0.2mmに変化させて、HIP

Sで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図11】合成樹脂温度240℃、主金型温度70℃、ニッケル層厚み0.03mmで、ポリイミド層厚みを0.1mm、0.2mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図12】合成樹脂温度240℃、主金型温度50℃、ニッケル層厚み0.01mm、0.02mmで、ポリイミド層厚みを0.2mm、0.3mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図13】合成樹脂温度240℃、主金型温度50℃、ポリイミド層厚み0.3mmで、ニッケル層厚みを0.01mm、0.02mm、0.03mm、0.05mm、0.1mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図14】合成樹脂温度240℃、主金型温度50℃、ポリイミド層厚み0.2mmで、ニッケル層厚みを0.02mm、0.03mm、0.05mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図15】合成樹脂温度240℃、主金型温度30℃、ポリイミド層厚み0.2mmで、ニッケル層厚みを0.01mm、0.02mm、0.03mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図16】合成樹脂温度240℃、ニッケル層厚み0.01mmで、ポリイミド層厚み0.1mmで、主金型温度を30℃、40℃、50℃と変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経

時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図17】合成樹脂温度240℃、ニッケル層厚み0.02mmで、ポリイミド層厚み0.1mm、主金型温度を30℃、40℃、50℃、70℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図18】主金型温度30℃、ニッケル層厚み0.01mm、ポリイミド層厚み0.1mmで、合成樹脂温度を210℃、240℃、270℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図19】主金型温度30℃、ポリイミド層厚み0.1mm、ニッケル層厚み0.02mmで、合成樹脂温度を210℃、240℃、270℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図20】主金型温度：30℃、ポリイミド層厚み0.2mm、ニッケル層厚み0.01mmで、合成樹脂温度を210℃、240℃、270℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図21】主金型温度30℃、ポリイミド層厚み0.2mmで、ニッケル層厚み0.02mmで、合成樹脂温度を210℃、240℃、270℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図22】合成樹脂温度240℃、主金型温度50℃、ポリイミド層厚み0.2mm、ニッケル層厚み0.02mmで、成形品厚みを3mm、4mm、5mmに変化させて、HIPSで成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面

温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図23】合成樹脂温度200℃、主金型温度60℃、ポリイミド層厚み0.2mmで、ニッケル層厚みを0.01mm、0.02mm、0.04mmに変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図24】合成樹脂温度200℃、主金型温度60℃、ニッケル層厚み0.02mmで、ポリイミド層厚みを0.2mm、0.3mm、0.4mmに変化させて、POMで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図25】エポキシ樹脂の断熱層、断熱層厚み0.3mm、金属層厚み0.03mm、合成樹脂温度200℃、主金型温度40℃として、HIPSで厚み3mmの成形品を成形した場合と、セラミックス（ $ZrO_2/Y_2O_3$ ）の断熱層、断熱層厚み0.3mm、金属層は無し、合成樹脂温度240℃で、主金型温度を35℃、50℃に変化させて、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図26】ポリイミド厚み0.5mm、ニッケル厚み0.03mm、合成樹脂温度240℃と270℃、主金型温度：50℃と70℃として、HIPSで厚み2mmの成形品を成形した場合の、型表面温度の経時変化を示すグラフ図と、合成樹脂の軟化温度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の（型表面温度－合成樹脂軟化温度）値の積分値（計算値）との関係を示すグラフ図である。

【図27】USP5388803の図6に示されている型表面温度の変化と、本発明の型表面温度変化を対比して示す図である。

【図28】本発明に示す各図の型表面温度変化を計算するに用いた、樹脂の熱伝導率の温度変化を示すグラフ図である。

【図29】本発明に示す各図の型表面温度変化を計算するに用いた、樹脂の比熱の温度変化を示すグラフ図である。

【図30】射出成形時の金型内剪断発熱を示すグラフ図である。

【図31】断熱層のない一般金型と金属層付断熱層被覆金型を使用した場合の、HIPSの射出成形品の光沢度

の樹脂温度による変化を示すグラフ図である。

【図32】金属層付断熱層被覆金型によるHIPSの射出成形品の光沢度と型表面温度が合成樹脂の軟化温度以上にある間の(型表面温度-合成樹脂軟化温度)値の積分値( $\Delta H$ )との関係を示すグラフ図である。

【図33】金属層付断熱層被覆金型によるHIPSの射出成形品の光沢度と、型表面温度が(合成樹脂の軟化温度-10℃)以上にある間の(型表面温度-(合成樹脂軟化温度-10℃))値の積分値( $\Delta h$ )との関係を示すグラフ図である。

【図34】一般の金属金型でHIPS(「スタイロン495」旭化成工業社製)を射出成形した場合の、金型温度と成形品光沢度の関係を示すグラフ図である。

【図35】本発明における断熱層と金属層が微細凹凸界面で密着していることを示す、金型表面層の断面である。

【図36】従来のフレネルレンズ金型で、通常の成形条件で射出成形した状態を示す部分断面説明図である。

【図37】本発明法で使用するフレネルレンズ金型の部分断面図である。

【図38】本発明の方法で射出成形した艶消し状成形品の断面と、従来の金型で射出成形した艶消し状成形品の断面を示す。

【図39】本発明の説明に使用する射出成形品を示す図である。

【図40】射出成形時の型表面にかかる樹脂圧力の経時変化を示すグラフ図である。

【図41】射出成形された合成樹脂が型表面の微細凹凸へ充填される様子をモデル的に示す説明図である。

【図42】本発明の成形品を成形する金型の断面図を示す。

【図43】金型表面をエッチング処理する各工程を示す。

【図44】金型表面を多段エッチング処理する各工程を示す。

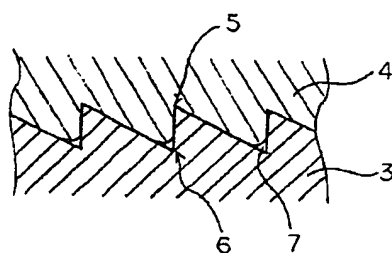
【図45】金型表面を多段エッチング処理する各工程を示す。

【図46】実施例10における成形品の表面凹凸パターンを示すグラフ図である。

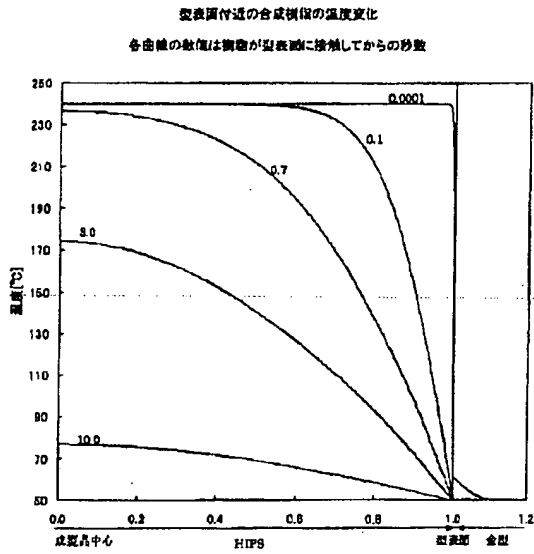
# 【符号の説明】

- 1 合成樹脂の軟化温度
- 2 積分値
- 3 金属金型
- 4 合成樹脂
- 6 凹の角部
- 7 角の隅
- 8 主金型
- 9 断熱層
- 10 金属層
- 11 断熱層厚み
- 12 金属層薄肉部の厚み
- 13 合成樹脂成形品
- 14 凸部の先
- 15 凹部の先
- 16 凸部の先
- 17 ゲート
- 18 穴部
- 19 ウエルドライン
- 20 成形品
- 21 ウエルド部
- 22 一般部
- 23 一般部にかかる樹脂圧力曲線
- 24 ウエルド部にかかる樹脂圧力曲線
- 25 ゲート部にかかる樹脂圧力曲線
- 26 断熱層
- 27 金属層
- 28 金属層表面の凹部
- 29 合成樹脂
- 30 合成樹脂が充填されない凹部
- 31 本発明金型が除くことを目的とする鋭角な凹部
- 32 主金型
- 33 内側金属層
- 34 表面金属層
- 35 内側金属層
- 36 表面金属層
- 37 感光性樹脂
- 38 マスクシート
- 39 硬化樹脂

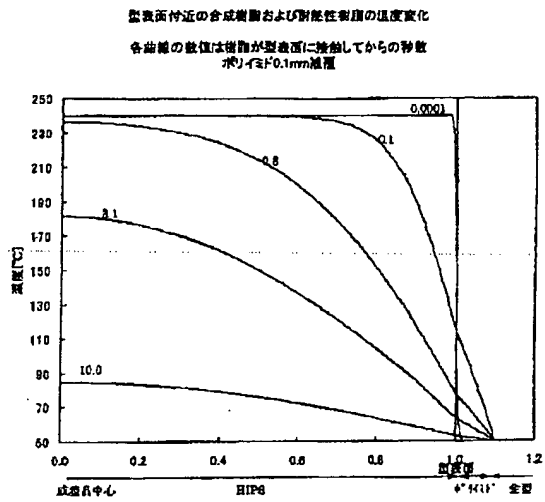
【図36】



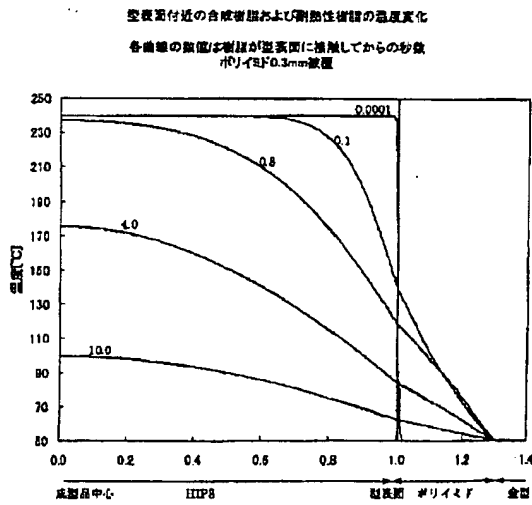
【図1】



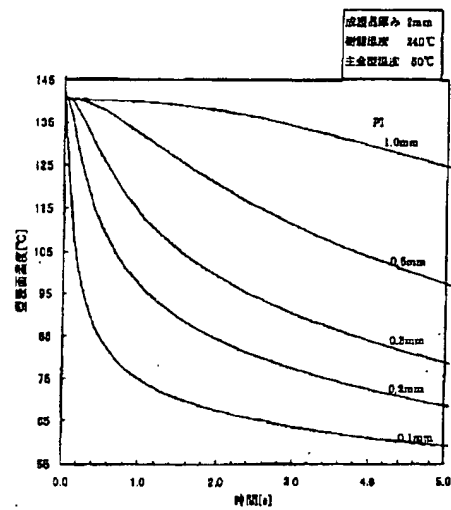
【図2】



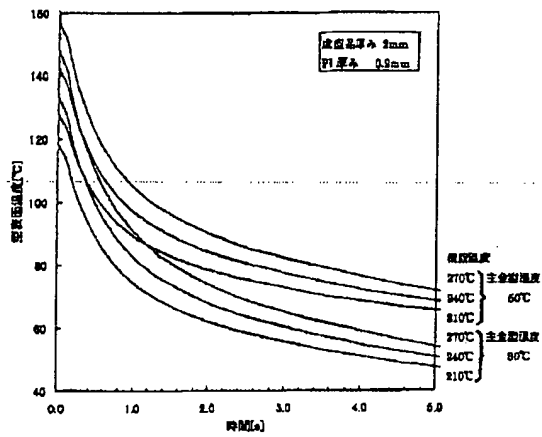
【図3】



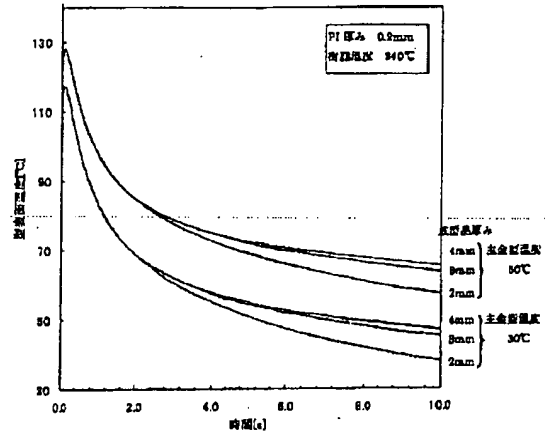
【図4】



【図5】

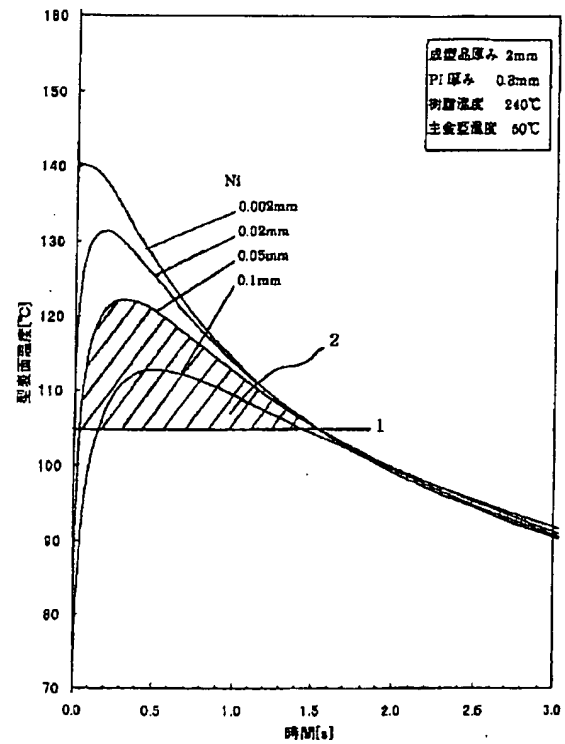
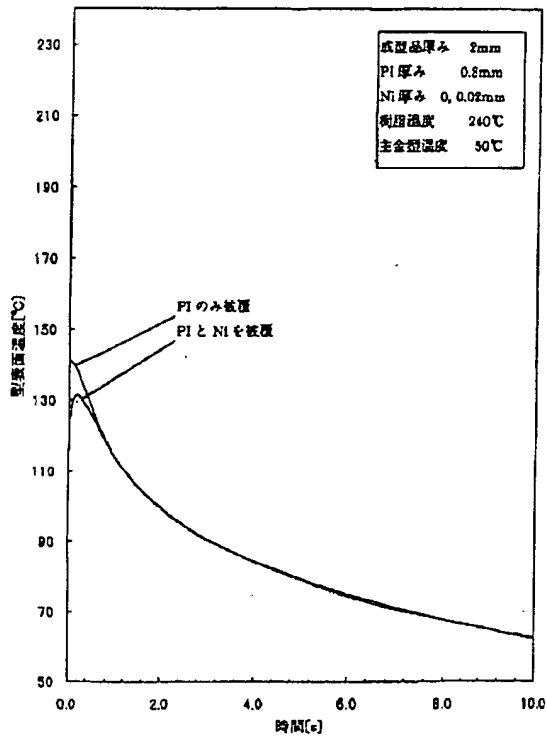


【図6】



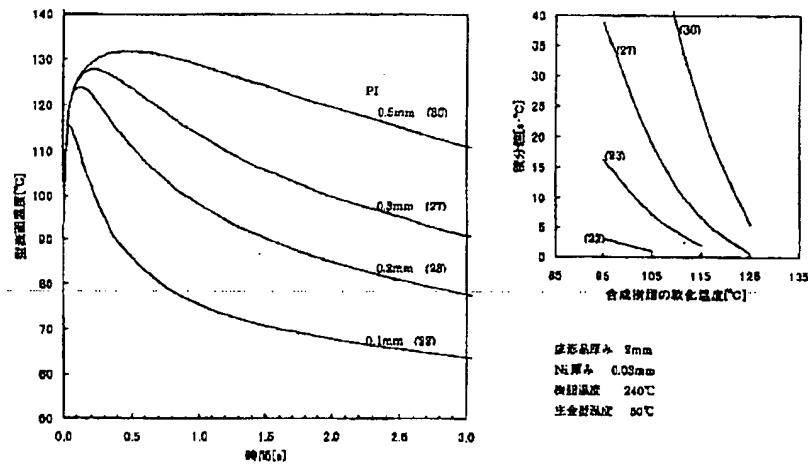
【図8】

【図7】

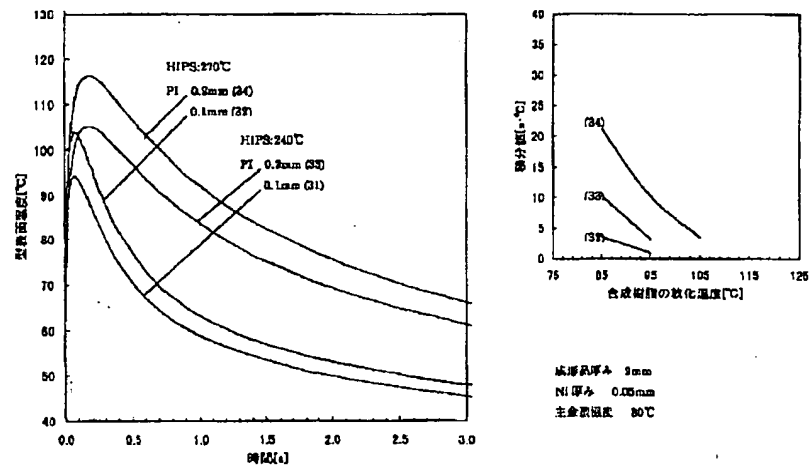




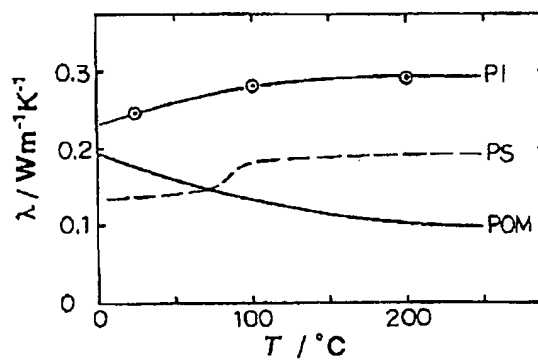
【図9】



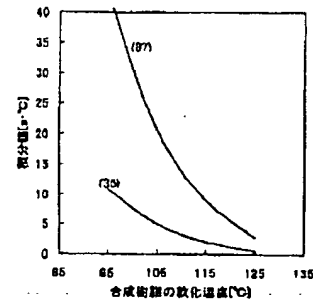
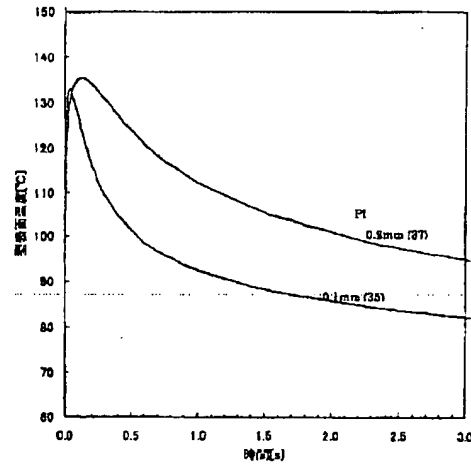
【図10】



【図28】

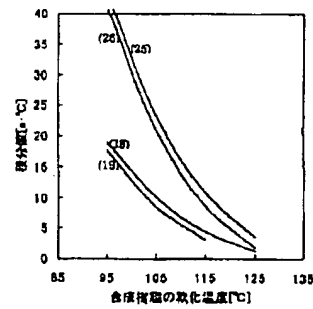
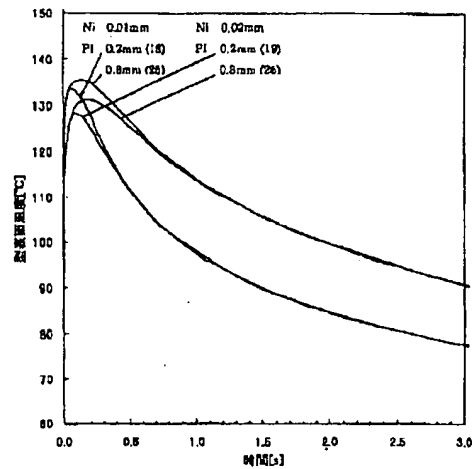
熱伝導率( $\lambda$ )の温度依存性

【図11】



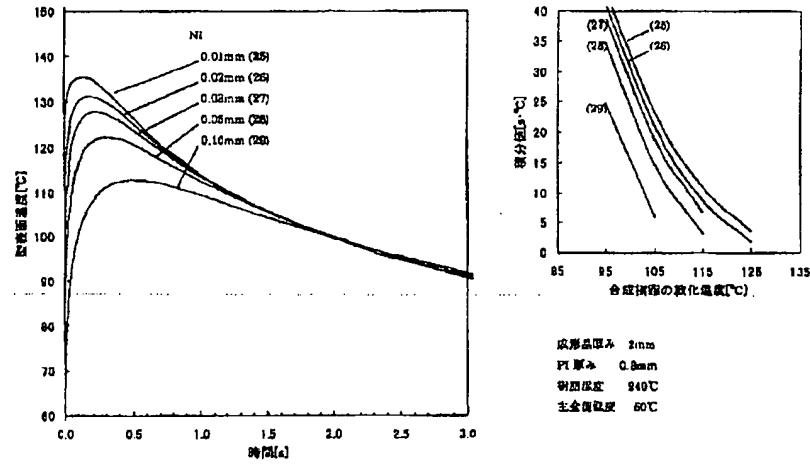
成形品厚み 2mm  
 Ni厚み 0.08mm  
 成形温度 240°C  
 主金型温度 10°C

【図12】

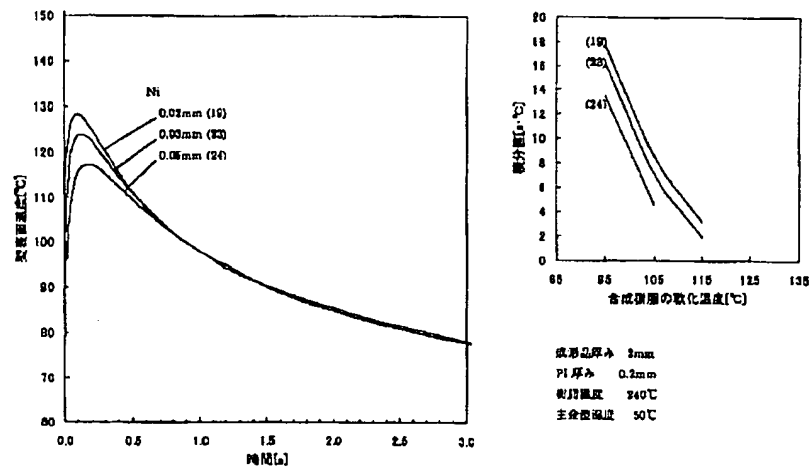


成形品厚み 2mm  
 成形温度 240°C  
 主金型温度 60°C

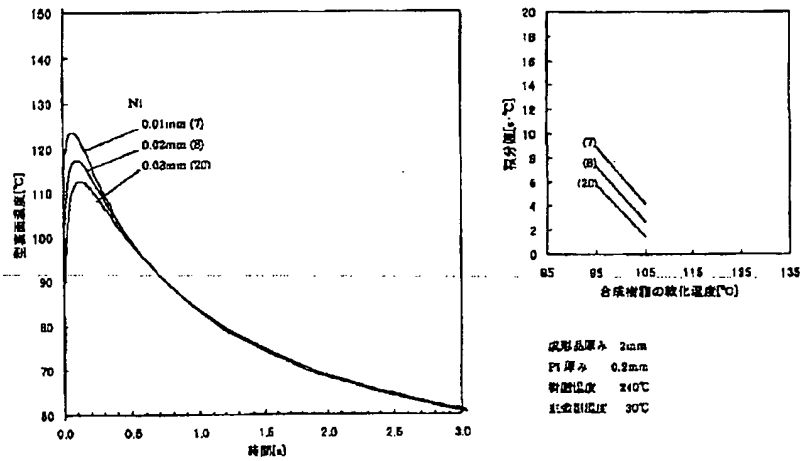
【図13】



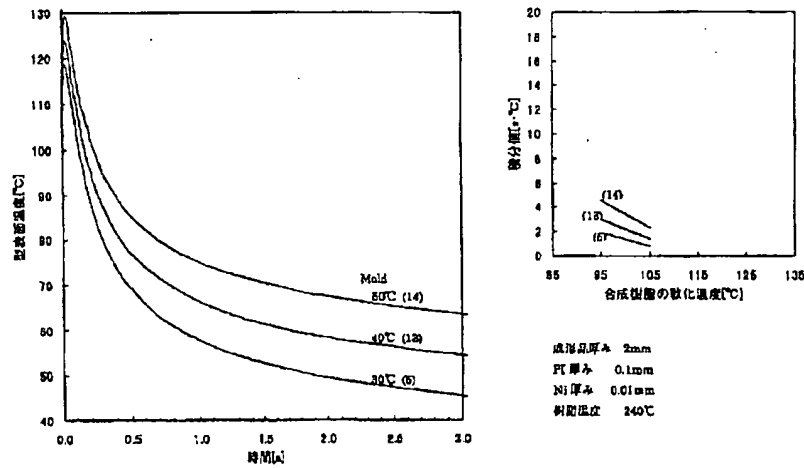
【図14】



【図15】

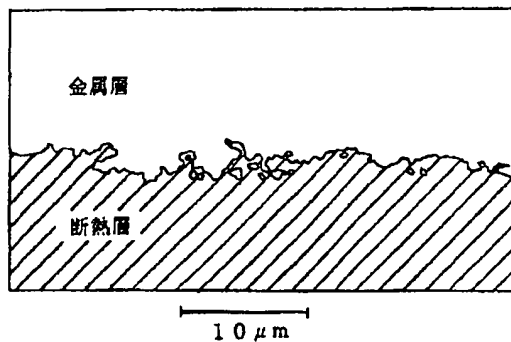


【図16】

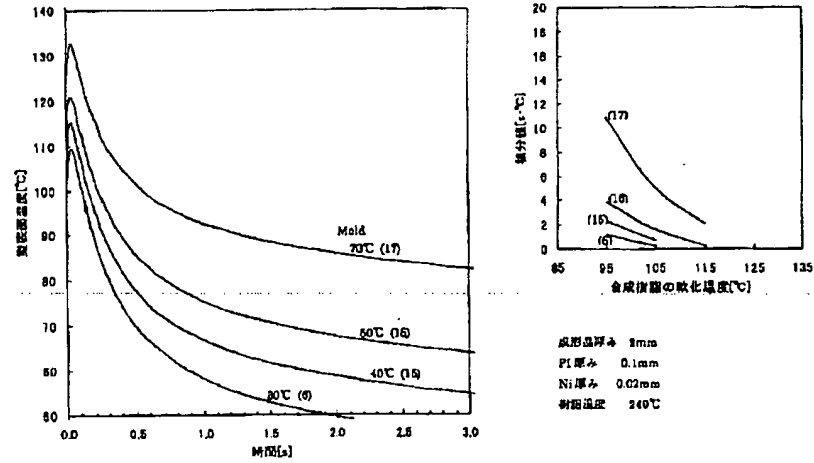


【図35】

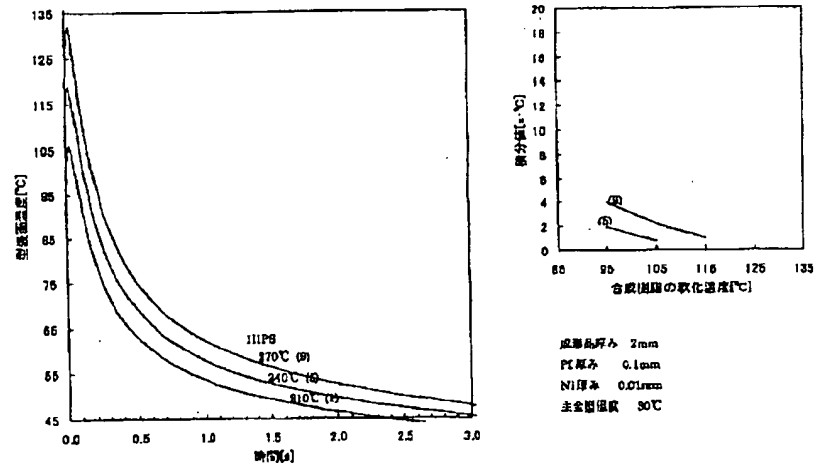
断熱層と金属層の密着界面の断面



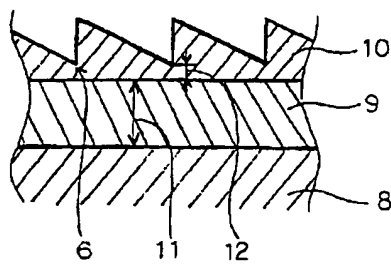
【図17】



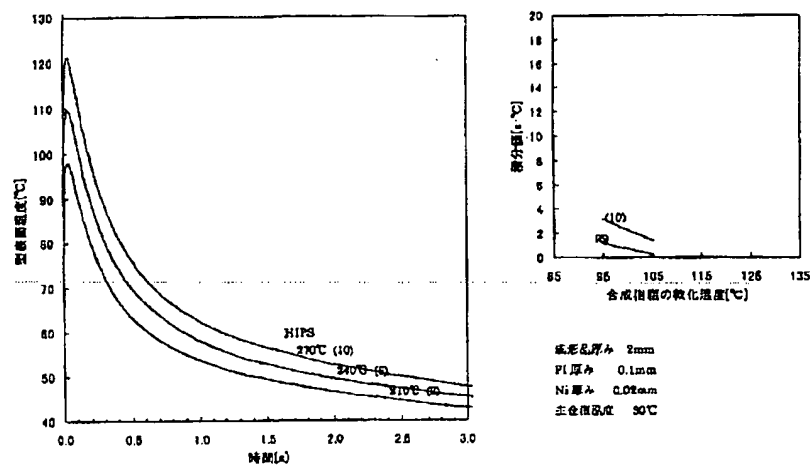
【図18】



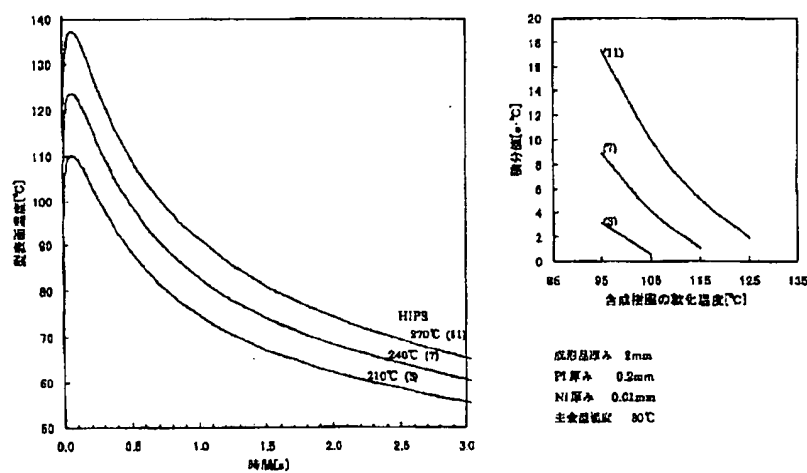
【図37】



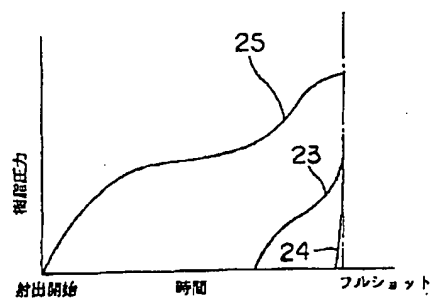
【図19】



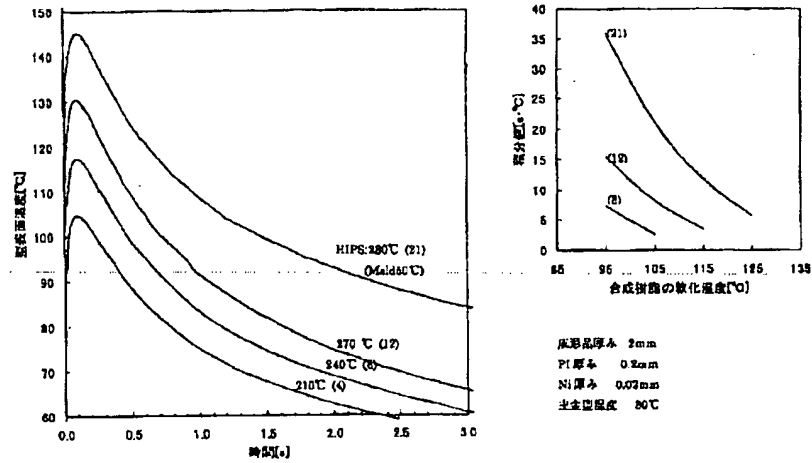
【図20】



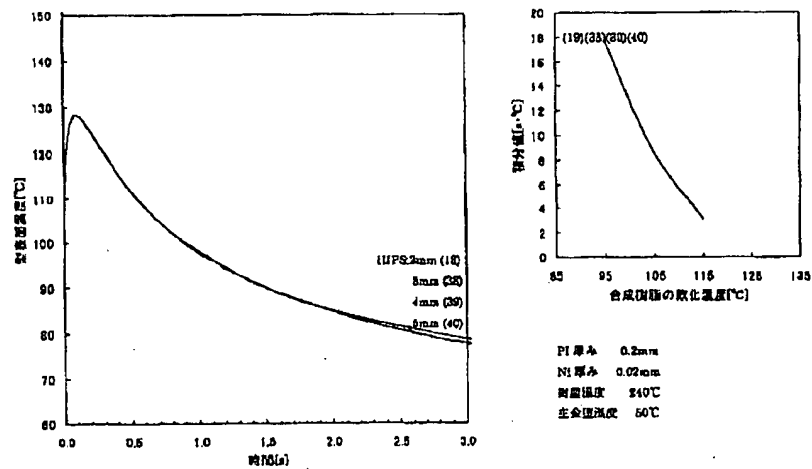
【図40】



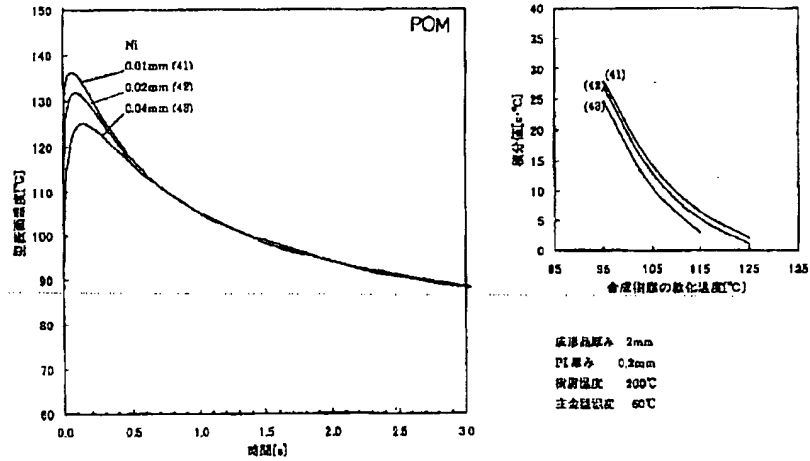
【図21】



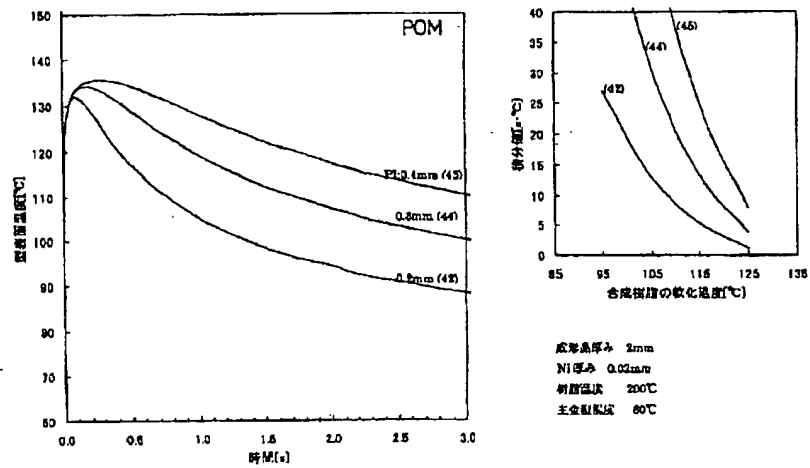
【図22】



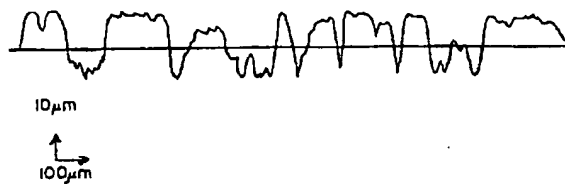
【図23】



【図24】

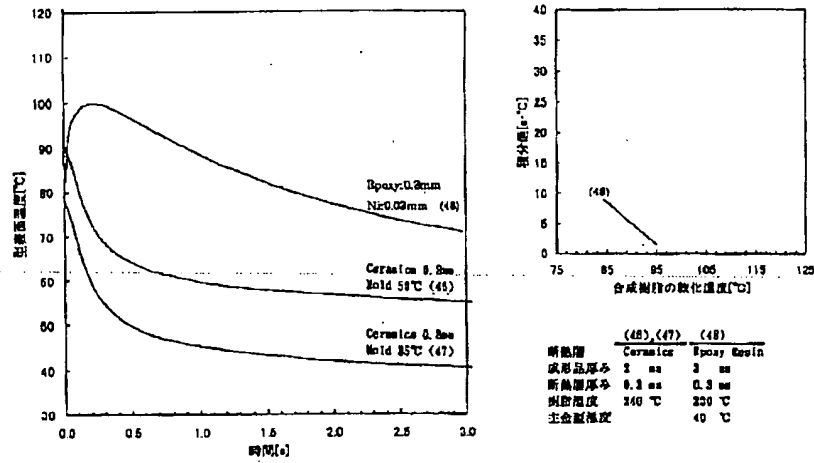


【図46】

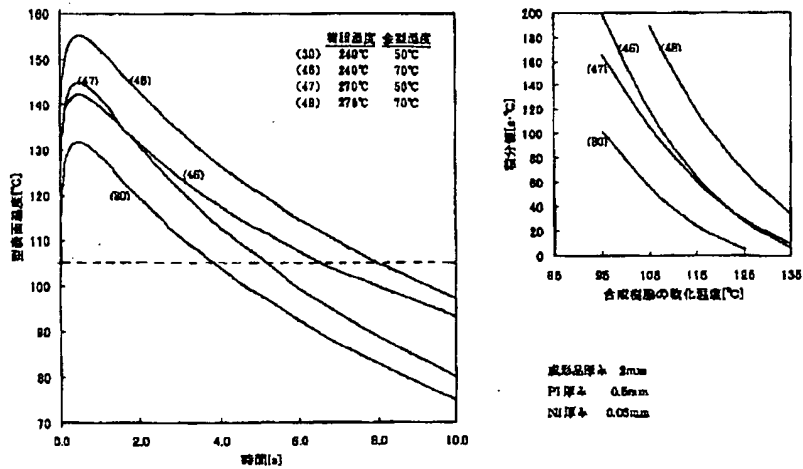




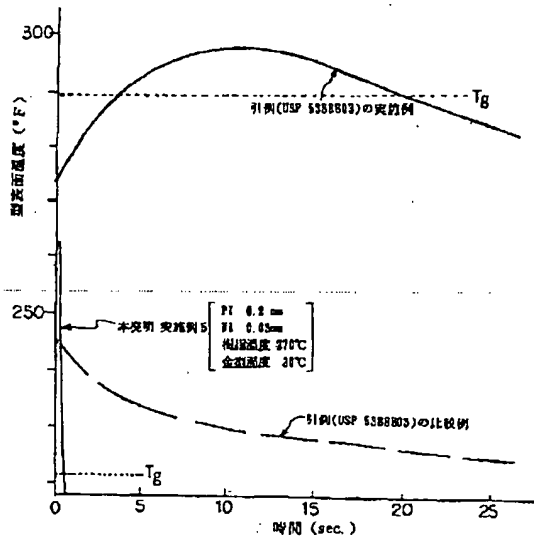
【図25】



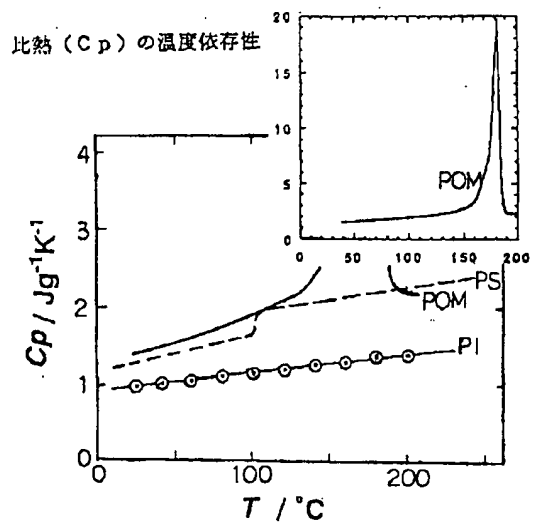
【図26】



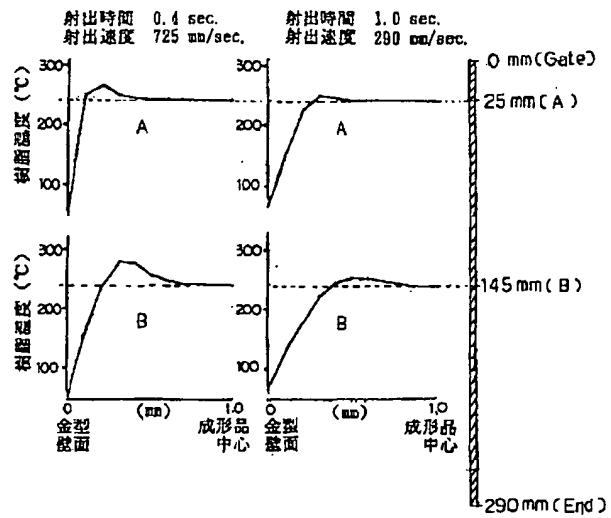
【図27】



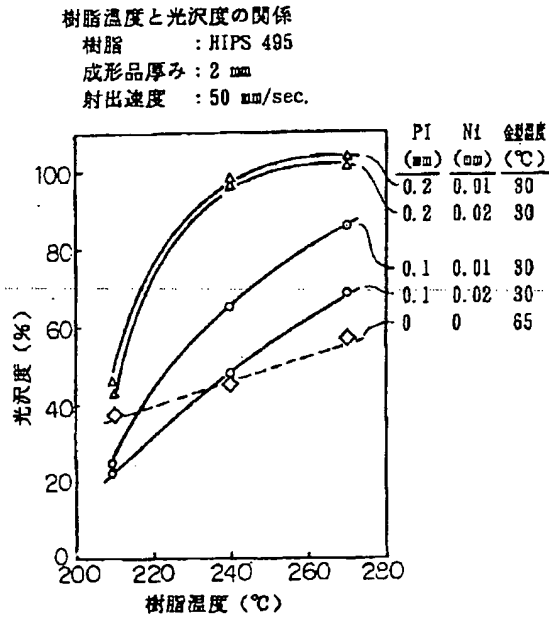
【図29】



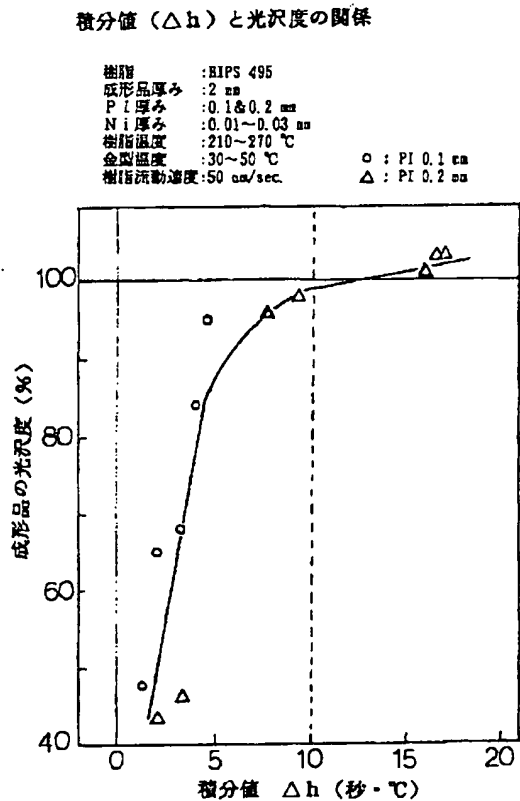
【図30】



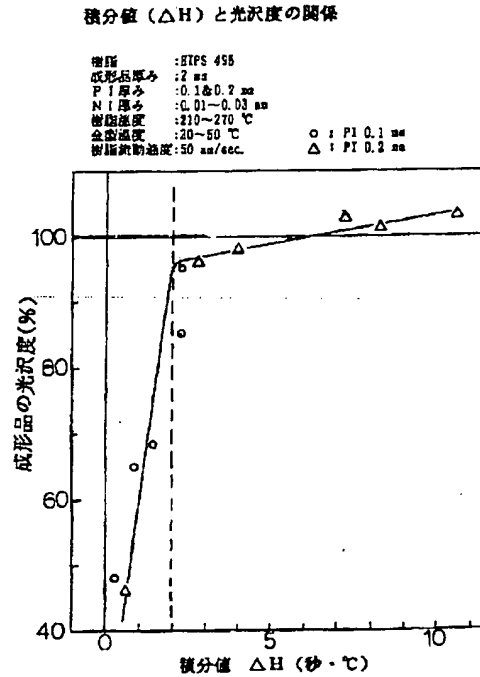
【図31】



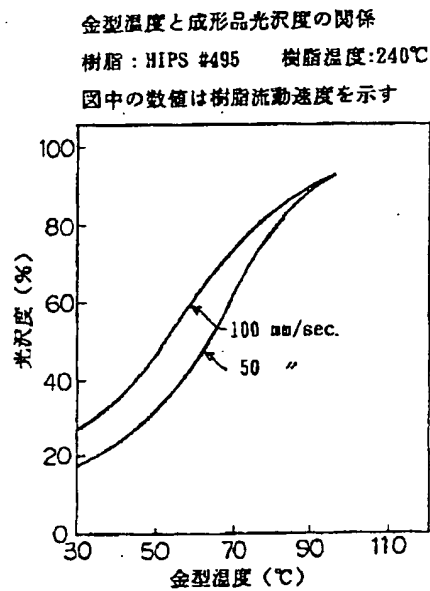
【図33】



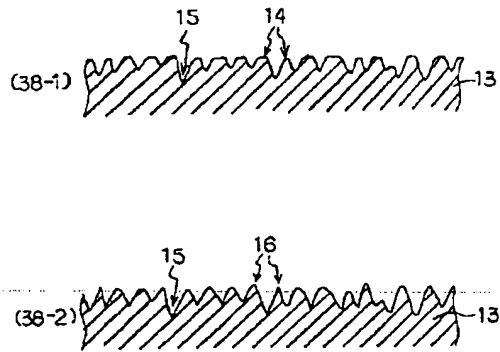
【図32】



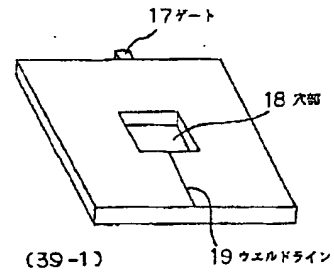
【図34】



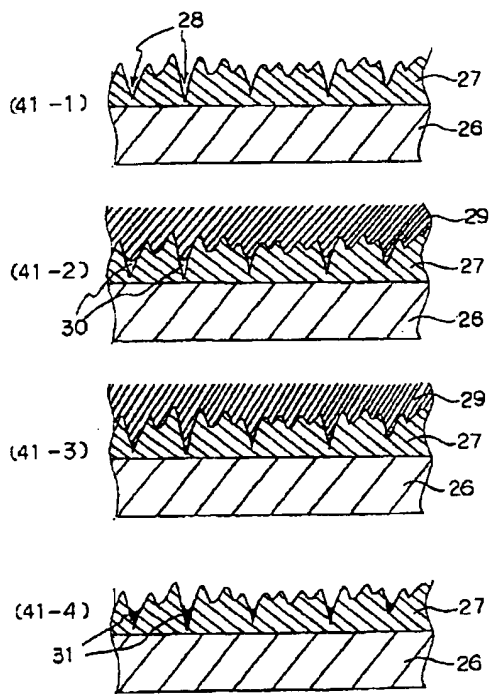
【図38】



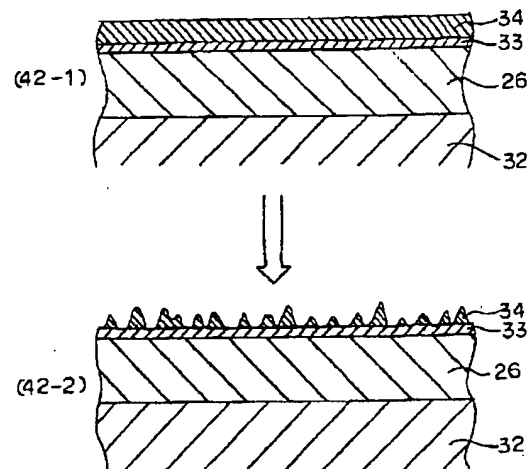
【図39】



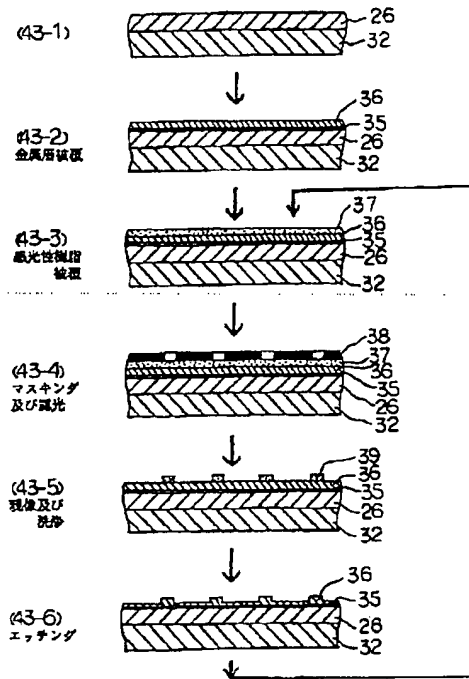
【図41】



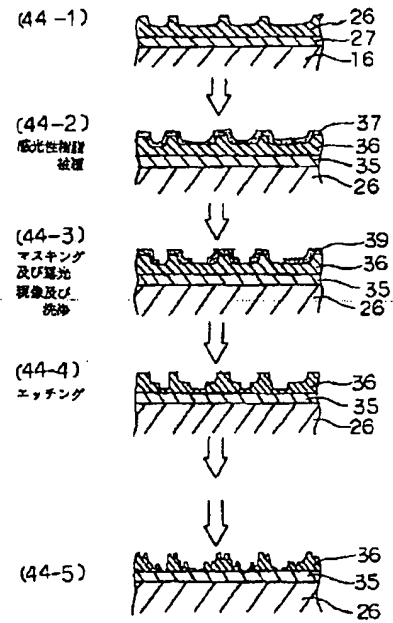
【図42】



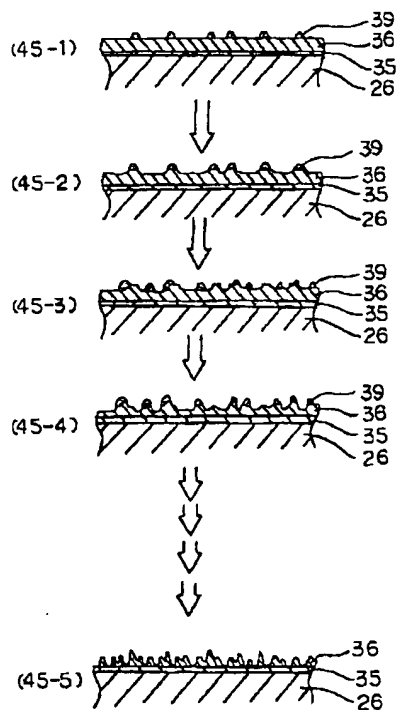
【図43】



【図44】



【図45】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 51/30		9268-4F	B 2 9 C 51/30	
// B 2 9 K 77:00				

(31)優先権主張番号 特願平7-336648  
(32)優先日 平7(1995)12月25日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**